Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 1.

SUR L'OPÉRATION ITÉRATIVE

DES

ÉQUATIONS DE LAGRANGE

PAR

NIELS NIELSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

Pris: Kr. 3,10.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 1.

SUR L'OPÉRATION ITÉRATIVE

DES

ÉQUATIONS DE LAGRANGE

PAR

NIELS NIELSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

AVANT-PROPOS

Le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie Royale des Sciences termine assez harmonieusement, ce me semble, la première partie de mes recherches sur les équations de LAGRANGE, recherches qui sont indispensables pour le calcul d'une Table contenant les solutions primitives (u, v) des équations résolubles de la forme

$$(1) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^\delta \omega,$$

déterminées par les conditions

$$2 \leq a \leq 100, \quad 2 \leq \omega \leq 1000$$

et de quelques autres qui correspondent à des valeurs plus grandes de la base a.

Et je ne vois pour le moment aucun moyen de pousser plus loin de telles recherches d'un caractère assez général.

En effet, soit le nombre premier impair p diviseur de la forme quadratique

$$(2) \qquad x^2 - a y^2,$$

on peut démontrer qu'il existe un positif entier α, qui peut être égal à l'unité, la hauteur de p par rapport à la base a, de sorte que l'équation

$$u^2 - a v^2 = (-1)^\delta p^n$$

est, avec un choix convenable de l'exposant δ, toujours résoluble, pourvu que n soit multiple de α, et seulement dans ce cas.

Quant à la puissance p^β, sa hauteur par rapport à la base a est le plus petit commun multiple de α et β.

Ces définitions adoptées, je démontre, dans l'article XV, un théorème généralement valable pour toutes les bases décomposées, avec des réserves pour certaines bases de seconde espèce ne contenant que deux facteurs premiers inégaux.

En effet, partons du paramètre

$$\omega = \pi_1^{\alpha_1} \pi_2^{\alpha_2} \cdots \pi_n^{\alpha_n},$$

décomposé en facteurs premiers, puis supposons que tous les facteurs $\pi_r^{\alpha_r}$ soient des hauteurs 1 ou 2 par rapport à la base a, il existe toujours une décomposition

$$a = pq, \quad 1 \leq p < q \leq a,$$

telle que l'équation

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^\delta \omega \tag{3}$$

est résoluble, et le genre de cette équation a sa valeur maximum 2^{n-1} ou 2^n, selon que $\omega = 4k+2$ ou non.

Soit, dans l'équation (3),

$$p = 1, \quad q = a,$$

nous aurons une équation de Lagrange, sinon je la désigne comme une équation de Legendre, parce que ce géomètre, aussi modeste que distingué, mais souvent trop peu apprécié, a étudié de telles équations qui correspondent à l'hypothèse $\omega = 1$.

Et c'est précisément la théorie des équations de Legendre qui permet de démontrer le théorème susdit.

Désignons maintenant par

$$p_1\, p_2\, p_3 \,\ldots\, p_n \,\ldots$$

l'ensemble des diviseurs premiers impairs de la forme quadratique (2), par

$$h_1 \; h_2 \; h_3 \; \ldots \; h_n \; \ldots$$

leurs hauteurs par rapport à la base a, on peut démontrer que le plus petit commun multiple H_a de ces hauteurs ne dépend que d'un certain nombre des premières valeurs des h_s.

Ce nombre H_a, que nous désignons comme la hauteur absolue de la base a, est diviseur du nombre de classes de la forme quadratique (2).

A ce point de vue, on démontrera aussi facilement que la hauteur absolue H_a est impair, pourvu que a soit un nombre premier, mais toujours pair, pourvu que a contienne au moins trois facteurs premiers inégaux.

Mais, soit p un diviseur premier impair de la forme quadratique susdite, nous ne possédons pour le moment aucun moyen général de déterminer de la hauteur de p par rapport à la base a, nous savons seulement que cette hauteur est diviseur de la hauteur absolue H_a. Et la connaissance des hauteurs de tous les facteurs premiers d'un paramètre ω est indispensable pour la résolution numérique de l'équation de Lagrange en question.

Quant au genre d'une équation de Lagrange, ce nombre n'a aucune analogie dans la théorie des formes quadratiques, et sa détermination générale, à l'aide des hauteurs des facteurs premiers du paramètre ω, semble un peu compliquée.

Dans le Chapitre V du présent Mémoire, ou trouvera des théorèmes fondamentaux, en ce qui concerne le cas $H_a = 3$, théorèmes qui sont nécessaires pour démontrer par exemple que le genre de l'équation

$$u^2 - 37\,v^2 = \pm 924$$

est égal à 6.

Et, chose curieuse, le genre de toutes les autres équations, résolues dans ma Table susdite, est une puissance de 2.

On trouvera bien, dans cette Table, la valeur absolue $H_a = 3$ pour les bases

$$79 \quad 101 \quad 141 \quad 142 \quad 197 \quad 257,$$

mais les produits de quatre diviseurs premiers de la hauteur 3 dépassent, pour ces bases, toujours la limite fixée 1000 du paramètre ω.

Dans le Chapitre Premier, j'ai résolu un autre problème qui se rattache à la hauteur absolue d'une base.

A cet effet, supposons résolubles les équations de Lagrange

$$u^2 - av^2 = (-1)^{\delta_r} \omega_r, \quad r = 1, 2, 3, \ldots,$$

puis désignons par

$$k = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_n^{\alpha_n}$$

un positif entier décomposé en facteurs premiers et étant premier avec tous les paramètres ω_r, la hauteur d'un quelconque de ces paramètres, par rapport à la base ak^2, est une aliquote du nombre

$$\Omega = k(p_1^2 - 1)(p_2^2 - 1) \ldots (p_n^2 - 1).$$

Quant aux équations de Legendre

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta} \omega$$

nous avons déjà remarqué qu'elles jouent un rôle essentiel dans la théorie des équations de Lagrange de la hauteur 2 et par conséquent aussi pour de telles équations d'une hauteur paire.

Quant à la hauteur d'une équation de Lagrange, supposons que l'équation

$$(4) \qquad u^2 - av^2 = \pm \omega^m$$

soit résoluble, pourvu que m soit multiple du positif entier n, et seulement dans ce cas, nous disons que les suites coordonnées de cette équation sont de la hauteur n.

Soit l'équation (4) du genre maximum, pourvu que m soit multiple du positif entieur ν, et seulement dans ce cas, nous disons que cette équation est de la hauteur ν.

De plus, on démontrera aussi facilement, à ce point de vue, que la hauteur absolue H_a de la base a est toujours un nombre pair, pourvu que a ne soit ni un nombre premier ni une base de seconde espèce de la forme $4k+1$ ou de la forme $4k+2$, qui ne contient que deux facteurs premiers inégaux. Ces nombres sont par conséquent les seules bases qui n'admettent aucune équation de Legendre.

Il est bien connu que la théorie des formes quadratiques est restée jusqu'ici insuffisante, en ce qui concerne l'espèce d'une base composée qui est une somme de deux carrés premiers entre eux, et que les règles de Dirichlet sont trouvées à un autre point de vue.

Dans le Chapitre VI du présent Mémoire, j'ai donné des suppléments aux règles susdites, et j'ai examiné les vingt-trois nombres de la forme

$$(10a \pm b) + (10b \mp a)^2 = 101(a^2 + b^2)$$

qui sont inférieurs à 10000. Parmi ces vingt-trois nombres six seulement sont des bases de seconde espèce.

Les Tables numériques, jointes à ce Mémoire, sont calculées par moi, revues et contrôlées par M. G. Rash.

Copenhague, le 14 décembre 1923.

Niels Nielsen.

CHAPITRE PREMIER

Applications de l'opération générale.

I. Congruences fondamentales.

Soit, comme ordinairement, (A_n, B_n) la solution générale de l'équation de Fermat

(1) $$x^2 - a y^2 = (-1)^{\delta},$$

de sorte que

(2) $$A_n^2 - a B_n^2 = (-1)^{n\delta},$$

et soit k un positif entier quelconque, il existe un indice r, le rang du nombre k par rapport à la base a, tel que B_n est toujours multiple de k, pourvu que l'indice n soit multiple de r, et inversement; c'est-à-dire que la solution générale (α_n, β_n) de cette autre équation de Fermat

(3) $$x^2 - (a k^2) y^2 = (-1)^{n\varepsilon}, \quad \varepsilon = r\delta,$$

se présente sous la forme

(4) $$\alpha_n = A_{nr}, \quad \beta_n = \frac{B_{nr}}{k}.$$

Cela posé, il est évident que nous pouvons nous borner à étudier les équations de Fermat, dont la base ne contient aucun facteur quadratique; ces bases, que nous désignons comme des bases réduites, jouent un rôle essentiel dans plusieurs de nos recherches suivantes.

Quant à l'équation de Lagrange

(5) $$u^2 - av^2 = (-1)^{\delta}\omega,$$

désignons par k un positif entier, premier avec le paramètre ω, cette autre équation de Lagrange

$$u^2 - (ak^2)v^2 = (-1)^{\varepsilon}\,\omega \tag{6}$$

n'est pas généralement résoluble; c'est-à-dire qu'il n'existe généralement aucune solution (u, v) de l'équation (5), pour laquelle le nombre v est multiple de k.

Mais supposons impair le paramètre ω, il existe toujours un positif entier ϱ, la hauteur de ω par rapport à la base ak^2, de sorte que cette autre équation de Lagrange

$$u^2 - (ak^2)\,v^2 = (-1)^{n\delta}\,\omega^n \tag{7}$$

est résoluble, pourvu que l'exposant n soit multiple de ϱ, et seulement dans ce cas.

A cet effet, nous avons tout d'abord à étudier plus profondément l'opération itérative de l'équation (5), définie par les formules

$$\tag{8} \left\{ \begin{aligned} s_1 &= u, \quad t_1 = v \\ s_{n+1} &= s_1\, s_n + a\, t_1\, t_n, \quad t_{n+1} = s_1\, t_n + t_1\, s_n, \end{aligned} \right.$$

de sorte que nous aurons, quel que soit l'indice n,

$$s_n^2 - a\,t_n^2 = (-1)^{n\delta}\,\omega^n, \tag{9}$$

équation qui est toujours résoluble, pourvu que (5) le soit, et pourvu que ω soit impair.

Soit, au contraire, le paramètre ω un nombre pair, il faut supprimer, dans l'équation (9), une certaine puissance de 2, qui est diviseur commun de s_n, t_n, ω. Et, dans ce cas, l'équation (9) présente, à ce point de vue, des difficultés singulières, nous le verrons dans ce qui suit.

Quoi qu'il en soit, on aura, comme dans la théorie de l'équation de Fermat,

$$(10)\quad \begin{cases} s_{nr} = \sum\limits_{\mu=0}^{\leq \frac{n}{2}} \binom{n}{2\mu} a^{\mu} t_r^{2\mu} s_r^{n-2\mu} \\ t_{nr} = \sum\limits_{\mu=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2\mu+1} a^{\mu} t_r^{2\mu+1} s_r^{n-2\mu-1}, \end{cases}$$

formules qui sont valables, quels que soient les deux indices n et r.

Cela posé, nous aurons immédiatement les congruences suivantes

$$(11)\begin{cases} s_{nr} \equiv s_r^n \pmod{a}, \quad t_{nr} \equiv n\, t_r\, s_r^{n-1} \pmod{a}, \\ s_{2nr+r} \equiv 0 \pmod{s_r}, \quad s_{2nr} \equiv a^n t_r^{2n} \pmod{s_r}, \\ t_{nr} \equiv 0 \pmod{t_r}, \quad s_{nr} \equiv s_r^n \pmod{t_r}, \end{cases}$$

congruences qui sont analogues à celles connues de la théorie de l'équation de Fermat, et qui donnent des éclaircissements essentiels sur l'opération itérative.

Ici nous nous bornerons à indiquer la proposition suivante, tirée directement de la première des congruences (11), en y posant $r = 1$:

I. Soit k un diviseur de la base a, qui est premier avec t_1, les deux congruences

$$(12)\qquad t_n \equiv 0 \pmod{k}, \quad n \equiv 0 \pmod{k}$$

sont équivalentes.

Posons ensuite, dans les formules (10), $r = 1$, puis remplaçons n par le nombre premier impair

$$(13)\qquad p = 2r + 1,$$

les congruences

$$\binom{p}{\mu} \equiv 0 \pmod{p}, \quad 1 \leq \mu \leq p-1,$$

donnent immédiatement, en vertu du théorème de FERMAT,

$$(14) \qquad s_p \equiv s_1 \pmod{p},$$

congruence qui est valable, quels que soient du reste a et p.

De plus, supposons que le nombre premier p en question ne divise pas la base a, nous aurons

$$(15) \qquad t_p \equiv \left(\frac{a}{p}\right) t_1 \pmod{p},$$

où

$$\left(\frac{a}{p}\right) = \pm 1 \equiv a^{\nu} \pmod{p}$$

désigne, comme ordinairement, le symbole de LEGENDRE.

Les congruences ainsi obtenues sont fondamentales pour nos recherches suivantes, mais leurs applications exigent des recherches ultérieures sur l'opération itérative.

II. Le paramètre est un nombre impair.

La définition générale de l'opération itérative donnera immédiatement les formules récursives générales

$$(1) \qquad s_{n+p} = s_n s_p + a t_n t_p, \quad t_{n+p} = s_n t_p + t_n s_p,$$

analogues à celles connues de la théorie des équations de FERMAT et de LAGRANGE.

Résolvons maintenant par rapport à s_n et t_n les deux équations (1), puis remplaçons n par $n-p$, il résulte, en vertu de la formule (9) de l'article précédent,

$$(2) \qquad \begin{cases} s_n s_p - a t_n t_p = (-1)^{p\delta} \omega^p s_{n-p} \\ s_p t_n - t_p s_n = (-1)^{p\delta} \omega^p t_{n-p} \end{cases}$$

où il faut supposer, bien entendu, $n > p$.

Posons ensuite, à cause des applications suivantes,

$$n + p = \mu + 2\nu, \quad n - p = \mu,$$

ce qui donnera

$$n = \mu + \nu, \quad p = \nu,$$

nous aurons, en ajoutant les formules (1) et (2) ainsi obtenues,

$$(3) \qquad \begin{cases} s_{\mu+2\nu} + (-1)^{\nu\delta}\,\omega^{\nu}\, s_{\mu} = 2 s_{\nu}\, s_{\mu+\nu} \\ t_{\mu+2\nu} + (-1)^{\nu\delta}\,\omega^{\nu}\, t_{\mu} = 2\, t_{\nu}\, t_{\mu+\nu}, \end{cases}$$

tandis qu'il résulte, en soustrayant les formules susdites,

$$(4) \qquad \begin{cases} s_{\mu+2\nu} - (-1)^{\nu\delta}\,\omega^{\nu}\, s_{\mu} = 2 a\, t_{\nu}\, t_{\mu+\nu} \\ t_{\mu+2\nu} - (-1)^{\nu\delta}\,\omega^{\nu}\, t_{\mu} = 2 t_{\nu}\, s_{\mu+\nu}. \end{cases}$$

Introduisons maintenant, dans les formules (3) et (4),

$$\mu = 1 \quad \nu = \frac{p-1}{2},$$

où p est un nombre premier impair qui ne divise pas la base a, nous avons à étudier séparément les cas suivants:

1° ν est un nombre pair, savoir $p = 4k+1$; les premières formules (3) et (4) se présentent sous la forme

$$s_p + \omega^{\nu} s_1 = 2 s_{\nu}\, s_{\nu+1}$$

$$s_p - \omega^{\nu} s_1 = 2 a\, t_{\nu}\, t_{\nu+1},$$

ce qui donnera

$$(5) \qquad \begin{cases} t_{\frac{p-1}{2}}\, t_{\frac{p+1}{2}} \equiv 0 \pmod p \\ t_{p-1}\, t_{p+1} \equiv 0 \pmod p, \end{cases}$$

selon que a est résidu ou non-résidu de p.

2° ν est impair, ce qui donnera $p = 4k+3$; les formules fondamentales deviennent ici

$$s_p - \omega^{\nu} s_1 = 2 s_{\nu}\, s_{\nu+1}$$

$$s_p + \omega^{\nu} s_1 = 2 a\, t_{\nu}\, t_{\nu+1},$$

de sorte que nous retrouvons les congruences (5), valables selon que ω est non-résidu ou résidu de p.

Cela posé, nous avons encore à étudier le cas, où le nombre premier p divise la base a, sans diviser bien entendu t_1; car dans ce cas, ω est de la hauteur 1 par rapport à la base ak^2.

Or, la proposition I de l'article précédent donnera immédiatement

(6) $$t_p \equiv 0 \pmod{p},$$

de sorte qu'il résulte, en vertu de (5) et (6), la proposition générale:

I. Soit p un nombre premier impair qui ne divise pas t_1, mais quelconque du reste, nous aurons toujours la congruence

(7) $$t_\varrho \equiv 0 \pmod{p},$$

où ϱ est une aliquote de $p(p^2-1)$.

Supposons ensuite que le nombre impair k soit décomposé en facteurs premiers comme suit

(8) $$k = p_1^{\alpha_2} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n},$$

nous aurons, en vertu de la proposition précédente,

(9) $$t_\varrho \equiv 0 \pmod{k},$$

où l'indice ϱ est une aliquote du nombre

(10) $$\Omega = k(p_1^2-1)(p_2^2-1)\dots(p_n^2-1),$$

ce qui donnera le théorème fondamental:

II. La hauteur du paramètre impair ω par rapport à la base ak^2, où k est impair, est une aliquote du nombre Ω, défini par la formule (10).

On voit que le nombre Ω ne dépend ni de la base a ni du paramètre ω, mais, bien entendu, la détermination

exacte de la hauteur, qui est un problème assez difficile, exige la connaissance de ces deux nombres.

Supposons que l'équation de Lagrange

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta} \omega, \tag{11}$$

dont il s'agit, soit d'un genre plus élevé que 2, les différents couples de ses suites coordonnées ont généralement des hauteurs inégales par rapport à la base ak^2.

Soit par exemple

$$a = 2, \quad k = 5,$$

la base 50 a la hauteur absolue 2.

Le couple de suites coordonnées auquel appartient la solution (u, v) est de la hauteur 1, pourvu qu'un des nombres

$$v, \quad u \pm v$$

soit multiple de 5, mais de la hauteur 2, pourvu qu'un des nombres

$$u, \quad u \pm 2v$$

ait cette propriété.

Soit, comme second exemple,

$$a = 13, \quad k = 5,$$

la base 325 a la hauteur absolue 6.

Il résulte, en vertu des congruences

$$s_3 = u^3 + 39 u v^2 \equiv u(u^2 - v^2) \pmod 5$$
$$t_3 = 3 u^2 v + 13 v^3 \equiv 3 v(u^2 + v^2) \pmod 5,$$

que le couple de suites coordonnées, auquel appartient la solution (u, v), est de la hauteur 1, 2, 3, 6 selon que

$$v, \quad u, \quad u^2 + v^2, \quad u^2 - v^2$$

est divisible par 5.

III. Le paramètre est un nombre pair.

Dans l'étude de l'équation de LAGRANGE au paramètre pair, savoir l'équation

$$u^2 - av^2 = (-1)^{\delta} 2^r \omega, \tag{1}$$

où ω est supposé impair, nous ne trouvons aucun théorème général, parce qu'il faut considérer séparément les trois cas suivants:

1° $r = 1$; dans ce cas, l'opération itérative donnera

$$\begin{cases} s_{2n}^2 - a t_{2n}^2 = \omega^{2n} \\ s_{2n+1}^2 - a t_{2n+1}^2 = (-1)^{\delta} \omega^{2n+1}. \end{cases} \tag{2}$$

2° $r = 2$; ici nous aurons

$$\begin{cases} s_{3n\pm1}^2 - a t_{3n\pm1}^2 = (-1)^{n\delta\pm\delta} 4\, \omega^{3n\pm1} \\ s_{3n}^2 - a t_{3n}^2 = (-1)^{n\delta} \omega^{3n}. \end{cases} \tag{3}$$

3° $r \geqq 3$, hypothèse qui donnera

$$s_n^2 - a t_n^2 = (-1)^{n\delta} 2^{nr-2n+2} \omega^n, \tag{4}$$

et il est évident que les résultats généraux, en ce qui concerne la congruence

$$t_n \equiv 0 \pmod{k}, \tag{5}$$

où k est nécessairement impair, obtenus dans l'article précédent, sont applicables aussi dans ce cas; c'est-à-dire que le théorème II de l'article précédent n'a aucune analogie, dans les deux premiers cas que nous venons de considérer.

Cela posé, il est évident que le nombre premier 2 ne présente, à ce point de vue, aucune analogie avec les nombres premiers impairs, mais qu'il faut le remplacer par 8.

En effet, supposons résoluble l'équation de Lagrange

$$(6) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta} 8,$$

l'opération itérative du n-ième ordre conduira, quel que soit n, à cette autre équation résoluble

$$(7) \qquad s_n^2 - a t_n^2 = (-1)^{n\delta} 2^{n+2}.$$

Supposons donc résoluble l'équation

$$(8) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta} 2^n, \quad n \geqq 3,$$

tandis qu'aucune puissance inférieure de 2 n'est applicable comme paramètre de la base a, nous disons que 2 est de la hauteur $n-2$ par rapport à la base a.

Quant à l'équation (4), supposons résoluble cette autre équation

$$(9) \qquad \alpha^2 - a \beta^2 = (-1)^{\varepsilon} 2^{\mu}, \quad \mu \geqq 3,$$

nous avons à démontrer la proposition:

I. Il existe une infinité d'exposants n qui admettent la résolution de l'équation

$$(10) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\varphi} (2^r \omega)^n.$$

En effet, l'opération itérative de l'ordre m donnera, en vertu de (9),

$$(11) \qquad \sigma_m^2 - a \tau_m^2 = (-1)^{m\varepsilon} 2^{\mu m - 2m + 2};$$

multiplions ensuite les équations (4) et (11), nous aurons, en choisissant convenablement le signe appliqué dans cette multiplication, une équation de la forme

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{n\delta + m\varepsilon} 2^{nr - 2n + \mu m - 2m + 2} \omega^n,$$

de sorte qu'il s'agit de déterminer m et n, tels que

$$(12) \qquad 2(n-1) = m(\mu - 2),$$

ce qui donnera une infinité de valeurs du couple (m, n).

Mais, les nombres v tirés de l'équation (10) présentent-ils des multiples du nombre impair k?

A cet effet, supposons que t_n et τ_m soient tous deux multiples de k, de sorte que n et m sont les plus petits indices qui correspondent à cette propriété, il est évident que les nombres $t_{n\varkappa}$ et $\tau_{m\lambda}$ sont aussi multiples de k, quels que soient les positifs entiers $\varkappa$ et λ; c'est-à-dire que nous aurons, en vertu de (12), à résoudre l'équation indéterminée

$$(13) \qquad \mu(m\varkappa - 2) = 2(n\nu - 1),$$

équation qui n'est pas généralement résoluble en positifs entiers de $\varkappa$ et λ.

Quant au problème qui nous occupe ici, nous démontrerons encore la proposition:

II. *Il existe une infinité d'exposants n qui permettent de résoudre l'équation*

$$(14) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^\varepsilon \omega^n.$$

En effet, il résulte des formules (4) et (9) que l'équation (14) est résoluble, pourvu que m et n satisfassent à l'équation

$$m(s-2) = n(\nu - 2),$$

équation qui est toujours résoluble en positifs entiers.

IV. Sur le facteur $k = 2^n$.

Le facteur

$$k = 2^n$$

a aussi, comme il était à prévoir, des propriétés singulières.

En effet, supposons que le nombre premier 2 soit, par rapport à la base a, du rang σ, nous aurons nécessairement

$$\sigma = 1, 2;$$

car le nombre

$$B_2 = 2 A_1 B_1$$

est toujours pair. Soit donc

$$B_\sigma = 2^\varkappa (2l + 1), \tag{1}$$

tandis que

$$\tau = 2^\lambda \sigma,$$

on aura

$$B_\tau = 2^{\varkappa+\lambda} (2l_1 + 1); \tag{2}$$

c'est-à-dire qu'il existe des nombres B_n divisibles par une puissance quelconque de 2, dont l'exposant est plus grand que $\varkappa$.

Quant à l'équation de Lagrange

$$u^2 - a v^2 = (-1)^\delta \omega, \tag{3}$$

il n'est pas sûr qu'aucun des nombres v ne soit pair. Mais supposons que

$$2^\nu, \quad \nu \geqq 0,$$

soit la plus petite puissance de 2 qui divise un nombre v tiré de l'équation (3), savoir

$$v = 2^\nu (2\alpha + 1), \tag{4}$$

puis supposons $\nu \geqq \varkappa$, il existe un indice ϱ, tel que

$$B_\varrho = 2^\nu (2\beta + 1);$$

c'est-à-dire que les nombres

$$v A_\varrho \pm u B_\varrho$$

sont tous deux divisibles par $2^{\nu+1}$, et ainsi de suite, de sorte que nous aurons la proposition curieuse:

I. Soit, dans les formules (1) et (4), $\nu \geqq \varkappa$, l'équation

$$u^2 - (2^n a) v^2 = (-1)^\varphi \omega \tag{5}$$

est toujours résoluble, quel que soit l'exposant n.

Supposons maintenant $\nu < \varkappa$, toutes les valeurs paires de v, appartenant au même couple de suites coordonnées, sont précisément divisibles par la puissance 2^{ν}, de sorte que ces nombres sont tous de la forme (4).

Appliquons maintenant l'opération itérative du second ordre, nous trouvons des nombres t_2 précisément divisibles par $2^{\nu+1}$, et ainsi de suite, ce qui donnera des $t_{\varkappa-\nu+1}$ qui sont divisibles par $2^{\varkappa}$, de sorte que la proposition I est applicable.

V. Sur les bases $2^{2n}+1$.

La première des Tables numériques jointes au présent Mémoire exige des éclaircissements sur les bases

(1) $$a = 2^{2n}+1, \quad n \geqq 2.$$

A cet effet, remarquons tout d'abord que

(2) $$\omega = 2^{n+1}$$

est la plus petite valeur du paramètre ω qui permet de résoudre l'équation de Lagrange

(3) $$u^2 - a v^2 = \pm \omega,$$

de sorte que le nombre premier 2 est par rapport à la base a de la hauteur $n-1$, il est facile de démontrer la proposition:

I. *Supposons résoluble l'équation*

(4) $$u^2 - a v^2 = \pm 2^r p, \quad 3 \leqq r \leqq n,$$

où p est un nombre premier impair, la hauteur de p par rapport à la base a est diviseur de $n-1$.

En effet, posons

$$u^2 - a v^2 = \pm 2^{n+1},$$

l'opération itérative de l'ordre μ donnera

$$(5)\qquad s_\mu^2 - a\,t_\mu^2 = \pm\, 2^{\mu n - \mu + 2},$$

tandis que l'opération de l'ordre ν donnera, en vertu de (4),

$$(6)\qquad s_\nu^2 - a\,t_\nu^2 = \pm\, 2^{\nu r - 2\nu + 2}\, p^\nu,$$

et il nous reste à déterminer μ et ν, de sorte que les deux puissances de 2 qui figurent aux seconds membres de (5) et (6) auront le même exposant, ce qui exige

$$(7)\qquad (n-1)\,\mu = (r-2)\,\nu.$$

Soit maintenant f le plus grand commun diviseur de $n-1$ et $r-2$, et soient

$$n-1 = n_1 f, \quad r-2 = r_1 f,$$

il résulte, en vertu de (7),

$$n_1\,\mu = r_1\,\nu,$$

de sorte que ν est nécessairement multiple de n_1, donc p est de la hauteur n_1 par rapport à la base a, et n_1 est bien diviseur de $n-1$.

Il résulte de la formule (7) que p est precisément de la hauteur $n-1$, pourvu que $r=3$.

Soit ensuite

$$n-1 = 2^\varrho,$$

toutes les hauteurs en question sont des puissances de 2, et leurs exposants sont au plus égaux à ϱ.

Posons par exemple $n=5$, ce qui donnera

$$a = 2^{10}+1 = 1025 = 41\cdot 5^2,$$

puis partons de l'équation

$$(8)\qquad u^2 - 41\,v^2 = \pm\,\omega,$$

supposée résoluble, ω est de la hauteur 1, 2, 4 par rapport à 1045, selon que v, u, $u \pm 7v$ est multiple de 5.

En effet, soit ni u ni v divisible par 5, il est possible de choisir le signe, de sorte que

$$u \pm 7v \equiv u \pm 2v \pmod{5}$$

devienne multiple de 5, et la multiplication de l'équation (8) par celle-ci

$$7^2 - 41 \cdot 1^2 = 8$$

donnera

$$(7u \pm 41v)^2 - 41\,(v \pm 7u)^2 = \pm 8\,\omega.$$

La Table Première, contenant les solutions des équations résolubles de la forme (8), permet donc de déterminer immédiatement la hauteur de ω par rapport à la base 1045.

Quant aux bases spéciales qui nous occupent ici, nous avons encore à démontrer deux autres propositions, savoir:

II. *Supposons* $3 \leq \sigma \leq n$, *il existe une infinité d'équations résolubles de la forme*

$$u^2 - a v^2 = \pm 2^{\sigma}(2\varkappa + 1). \tag{9}$$

En effet, partons de l'équation

$$u^2 - a v^2 = \pm \omega,$$

puis posons

$$u = 2^s k + 1, \quad v = 1, \quad s \geq 2, \tag{10}$$

où k est un nombre impair, nous aurons

$$\pm \omega = (2^{2n} + 1) - (2^s k + 1)^2, \tag{11}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\pm \omega = 2^{s+1}\,(2^{2n-s-1} - 2^{s-1}\,k - k), \tag{12}$$

et ce paramètre est précisément de la forme susdite, de sorte qu'il ne nous reste qu'à démontrer que l'équation (9), ainsi obtenue soit résoluble; c'est-à-dire que a et ω ou a et u sont premiers entre eux.

Or, choisissons arbitrairement le nombre impair k, puis supposons que a et $2^s k+1$ ne soient pas premiers entre eux, il est évident que a et $2^s(k+2)+1$ auront nécessairement cette propriété, parce que tous les facteurs communs de a et $2^s k+1$ sont impairs.

III. Supposons que la base a soit résidu quadratique du nombre premier impair p, puis supposons donné l'exposant s qui figure dans la formule (10), il est possible de déterminer le nombre impair k, tel que le paramètre ω, défini par la formule (12), soit multiple de p.

En effet, il existe un positif entier b, de sorte que

$$2^{2n}+1 \equiv b^2 \pmod{p},$$

ce qui donnera, en vertu de (11),

$$\pm\omega \equiv b^2-(2^s k+1) \equiv 0 \pmod{p},$$

ou, ce qui est la même chose,

$$2^s k \equiv b^2-1 \pmod{p}, \tag{13}$$

congruence qui est toujours résoluble, parce que 2^s et p sont premiers entre eux.

Soit ensuite k_1 une solution quelconque de (13), la solution générale de cette congruence se présente sous la forme

$$k = k_1+pm, \tag{14}$$

où m est un entier quelconque, et il est évident que la formule (14) détermine une infinité de valeurs impaires de k.

CHAPITRE II

Sur les nombres A_n et u_n.

VI. Résidus par rapport à la base.

Dans ce qui suit, nous avons souvent besoin des résidus obtenus en divisant par la base a les nombres A_n et u_n, tirés de l'équation de FERMAT

(1) $$A_\mu^2 - aB_\mu^2 = (-1)^{\mu\varepsilon}$$

et de l'équation de LAGRANGE

(2) $$u_\lambda^2 - av_\lambda^2 = (-1)^{\delta_\lambda}\omega;$$

c'est pourquoi il nous semble utile d'étudier plus profondément de tels résidus.

A cet effet, partons de la formule de LAGRANGE

(3) $$A_{2\mu} = 2aB_\mu^2 + (-1)^{\mu\varepsilon},$$

nous aurons immédiatement la congruence fondamentale

(4) $$A_{2\mu} \equiv (-1)^{\mu\varepsilon} \pmod{a},$$

de sorte que la formule récursive de LAGRANGE

(5) $$A_{\lambda+2\mu} = A_\lambda A_{2\mu} + aB_\lambda B_{2\mu}$$

conduira à la congruence générale

(6) $$A_{\lambda+2\mu} \equiv (-1)^{\mu\varepsilon} A_\lambda \pmod{a},$$

valable quels que soient les indices λ et μ.

Or, il est bien curieux, ce me semble, que les nombres u_λ, tirés d'une suite quelconque des solutions de (2), satisfont à une congruence analogue à (6).

En effet, la formule récursive

$$u_{\lambda+2\mu} = u_\lambda A_{2\mu} + a v_\lambda B_{2\mu} \tag{7}$$

donnera, en vertu de (4),

$$u_{\lambda+2\mu} \equiv (-1)^{\mu\varepsilon} u_\lambda \pmod{a}, \tag{8}$$

de sorte qu'il s'agit de déterminer seulement les résidus des deux nombres u_1 et u_2 pour connaître les résidus de tous les nombres u_n appartenant à la même suite de solutions.

Supposons ensuite $\omega > 2$, puis désignons par (u'_n, v'_n) l'élément général de la suite coordonnée à la précédente, nous aurons, en désignant par λ et μ les deux indices 1 et 2, pris dans un ordre quelconque,

$$u_\lambda u'_\mu + a v_\lambda v'_\mu = \omega A_2$$
$$v_\lambda u'_\mu + v_\mu u'_\lambda = \omega B_2,$$

ce qui donnera

$$(-1)^\delta u'_\mu = u_\lambda A_2 - a v_\lambda B_2$$
$$(-1)^\delta v'_\mu = u_\lambda B_2 - v_\lambda A_2,$$

où nous avons posé

$$u_\lambda^2 - a v_\lambda^2 = (-1)^\delta \omega, \quad \lambda = 1, 2, \tag{9}$$

de sorte qu'il résulte finalement, en vertu de (4),

$$u'_\mu \equiv (-1)^{\delta+\varepsilon} u_\lambda \pmod{a}; \tag{10}$$

c'est-à-dire que nous venons de démontrer la proposition curieuse:

I. Les restes modulo a de tous les nombres u_m et u'_n, appartenant au même couple de suites coor-

données, sont connus, pourvu que les restes des deux premiers nombres u_1 et u'_1 le soient.

Posons maintenant

$$u_\lambda = a k_\lambda + (-1)^\varrho r, \quad 0 < r < a, \tag{11}$$

le nombre r joue un rôle fondamental, dans la résolution numérique de l'équation (9).

En effet, il résulte, en vertu de (9) et (11),

$$(-1)^\delta \omega \equiv r^2 \pmod{a}, \tag{12}$$

de sorte que $(-1)^\delta \omega$ est nécessairement résidu quadratique de a; posons ensuite

$$(-1)^\delta \omega = r^2 + s a, \tag{13}$$

nous aurons, en vertu de (9) et (11),

$$a k_\lambda^2 \pm 2 r k_\lambda - s = v_\lambda^2; \tag{14}$$

c'est-à-dire qu'il faut déterminer le nombre k_λ, tel que le premier membre de (14) devienne un carré exact, et l'équation (9) est résolue.

Quant au quotient k_λ, la formule récursive (7) donnera, en vertu de (3),

$$u_{\lambda+2\nu} = 2 a u_\lambda B_\nu^2 + a v_\lambda B_{2\nu} + (-1)^{\nu\varepsilon} u_\lambda,$$

ou, ce qui est la même chose,

$$u_{\lambda+2\nu} = 2 a B_\nu u_{\lambda+\nu} + (-1)^{\nu\varepsilon} u_\lambda.$$

Posons donc, conformément à (11),

$$u_{\lambda+2\nu} = a k_{\lambda+2\nu} + (-1)^{\lambda+\nu\varepsilon} r, \tag{15}$$

il résulte, pour les coefficients k_n, la formule récursive

$$k_{\lambda+2\nu} = 2 B_\nu u_{\lambda+\nu} + (-1)^{\nu\varepsilon} k_\lambda. \tag{16}$$

Quant à la suite coordonnée, nous aurons, en vertu de (9),

$$(-1)^{\delta} u'_{\mu} = a(2B_1^2 u_{\lambda} - B_2 v_{\lambda}) + (-1)^{\varepsilon} u_{\lambda},$$

de sorte que le quotient k'_{μ}, défini par la formule

$$u'_{\mu} = a k'_{\mu} + (-1)^{\delta+\varepsilon+\varrho} r,$$

se détermine par l'expression

$$(17) \qquad (-1)^{\delta} k'_{\mu} = 2B_1(u_{\lambda} B_1 - v_{\lambda} A_1) + (-1)^{\varepsilon} k_{\lambda}.$$

Choisissons maintenant les nombres u_{λ} et u'_{μ}, tels que $\lambda = 1$, $\mu = 2$, il résulte finalement

$$(18) \qquad k'_2 = 2u'_1 B_1 + (-1)^{\delta+\varepsilon} k_1.$$

VII. Sur les bases de seconde espèce.

Les deux congruences (6) et (8) de l'article précédent se présentent sous forme élégante, pourvu que a soit une base de seconde espèce; car, dans ce cas, l'exposant ε est un nombre pair, de sorte que les congruences susdites se présentent sous la forme

$$(1) \qquad A_{2\nu} \equiv 1 \pmod{a}$$

$$(2) \qquad u_{\lambda+2\nu} \equiv u_{\lambda} \pmod{a},$$

congruences qui sont valables, quels que soient les indices λ et ν.

Quant aux résidus des deux nombres

$$A_{2\nu+1}, \; u_{\lambda+2\nu+1},$$

nous ne savons dès à présent rien, pour une valeur quelconque de la base a. Mais, désignons pour abréger a comme une base $4k+3$ de première ou de seconde classe, selon que l'équation

(3) $$u^2 - av^2 = (-1)^{k-1} 2, \quad a = 4k+3$$

soit résoluble ou non, il est facile de démontrer la proposition:

I. Supposons satisfaite, pour des valeurs convenables des exposants δ et ε, une seule des deux congruences

(4) $$A_{2\nu+1} \equiv (-1)^{\delta} \pmod{a}$$

(5) $$u_{\lambda+2\nu+1} \equiv (-1)^{\varepsilon} u_{\lambda} \pmod{a},$$

la seconde est aussi applicable, et a est une base $4k+3$ de première classe, et inversement.

Partons tout d'abord de la congruence (4), il existe, en vertu de la congruence (6) de l'article précédent, un exposant μ, tel que

(6) $$A_1 \equiv (-1)^{\mu} \pmod{a},$$

congruence qui est impossible, à moins que a ne soit une base de seconde espèce, de sorte que l'équation de Fermat correspondante se présente sous la forme

(7) $$(A_1+1)(A_1-1) = aB_1^2.$$

Quant à cette équation, nous supposons que a soit une base réduite, savoir qu'elle ne contient aucun facteur quadratique.

Supposons ensuite que A_1 soit un nombre pair, les deux facteurs qui figurent au premier membre de (7) sont premiers entre eux, donc il existe une décomposition

(8) $$B_1 = \sigma\tau,$$

où σ et τ sont premiers entre eux, de sorte que l'on aura, en vertu de (6),

(9) $$A_1 - (-1)^{\mu} = a\tau^2, \quad A_1 + (-1)^{\mu} = \sigma^2,$$

ce qui conduira immédiatement à l'équation (3).

Soit, au contraire, A_1 un nombre impair, B_1 est nécessairement pair, car a est ou impair ou de la forme $4l+2$, et le terme aB_1^2 est multiple de 4. Posons donc, au lieu de (8),

$$B_1 = 2\sigma\tau, \tag{10}$$

il résulte, en vertu de (7),

$$A_1 - (-1)^\mu = 2a\tau^2, \quad A_1 + (-1)^\mu = 2\sigma^2,$$

ce qui donnera

$$\sigma^2 - a\tau^2 = (-1)^\mu,$$

équation qui est inadmissible.

En effet, l'hypothèse $\mu = 1$ est dès à présent exclue, parce que a est une base de seconde espèce, et c'est la même chose pour la valeur $\mu = 0$, car (A_1, B_1) est la plus petite solution de l'équation de Fermat en question.

Inversement, partons de l'équation (3), il est bien connu que l'opération itérative du second ordre donnera

$$\left(av^2 - (-1)^k\right)^2 - a(uv)^2 = 1,$$

de sorte que l'existence d'une congruence de la forme (4) est évidente.

Enfin, prenons pour point de départ la congruence (5), la formule récursive

$$u_2 = u_1 A_1 + a v_1 B_1$$

donnera immédiatement, pour $\lambda = 1$, $\nu = 0$.

$$(-1)^\varepsilon u_1 \equiv u_1 A_1 \pmod{a},$$

ce qui n'est autre chose que la congruence (4), parce que a et u_1 sont premiers entre eux.

Étudions maintenant le cas général, où a est une base de seconde espèce, pour laquelle l'équation (3) n'est pas résoluble.

A cet effet, supposons tout d'abord pair le nombre A_1, il existe des décompositions en deux facteurs premiers entre eux

(11) $$a = pq, \quad B_1 = \sigma\tau,$$

de sorte que

$$A_1 + (-1)^{\varepsilon} = p\sigma^2, \quad A_1 - (-1)^{\varepsilon} = q\tau^2,$$

ce qui donnera

(12) $$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\varepsilon}2, \quad 2A_1 = p\sigma^2 + q\tau^2.$$

Soit, au contraire, A_1 un nombre impair, B_1 est pair, de sorte que nous aurons, au lieu de (11), les décompositions

(13) $$a = pq, \quad B_1 = 2\sigma\tau,$$

où p et q, σ et τ sont premiers entre eux, ce qui donnera, par le même procédé que dans le cas précédent,

(14) $$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\varepsilon}, \quad A_1 = p\sigma^2 + q\tau^2,$$

résultats qui sont bien connus.

Dans ce qui suit, nous désignons comme décomposition principale de la base a de seconde espèce la décomposition $a = pq$ que nous venons d'étudier.

Et, cette définition adoptée, nous avons à démontrer la proposition:

II. Soit $a = pq$ la décomposition principale de la base a, on aura, quels que soient les indices λ et ν,

(15) $$A_\lambda + (-1)^{\varepsilon} A_\nu \equiv 0 \pmod{p}, \quad A_\lambda - (-1)^{\varepsilon} A_\nu \equiv 0 \pmod{q}$$

(16) $$u_\lambda + (-1)^{\varepsilon} u_\nu \equiv 0 \pmod{p}, \quad u_\lambda - (-1)^{\varepsilon} u_\nu \equiv 0 \pmod{q}.$$

Quant à la démonstration de cette proposition, nous pouvons nous borner à étudier par exemple les nombres A_n.

A cet effet, la formule récursive de Lagrange donnera

$$A_\lambda \pm (-1)^\varepsilon A_{\lambda-1} = A_{\lambda-1}\left(A_1 \pm (-1)^\varepsilon\right) + aB_1 B_{\lambda-1},$$

ce qui conduira immédiatement aux congruences (15).

En remarquant que nous avons, dans le Chapitre qui suit, à généraliser beaucoup les résultats que nous venons de mentionner, nous nous bonerons ici à démontrer cette autre proposition:

III. Soit $a = 4k+1$ ou $a = 4k+2$ une base réduite de seconde espèce, la décomposition fondamentale $a = pq$ conduira toujours à une équation de la forme

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^\delta, \tag{17}$$

tandis que l'hypothèse $a = 4k+3$ donnera

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^\delta 2. \tag{18}$$

En effet, soit p et q tous deux de la forme $4l+1$ ou de la forme $4l+3$, un des nombres σ et τ est pair, ce qui donnera immédiatement une équation de la forme (17). Et c'est la même chose dans le cas où un des nombres p et q est pair, de la forme $4l+2$, le second impair de la forme $4m \pm 1$. Soit enfin $a = 4k+3$, un des facteurs p et q est de la forme $4m+1$ l'autre de la forme $4n+3$, ce qui conduira à une équation de la forme (18).

VIII. Résolution d'une équation indéterminée.

Les résultats obtenus dans les deux articles précédents, nous permettent de résoudre, en positifs entiers, l'équation indéterminée

$$ax^2 \pm 2x = y^2, \tag{1}$$

où a est un positif entier donné qui n'est pas un carré exact.

On voit immédiatement que l'équation (1) se transforme en celle-ci

(2) $$(ax \pm 1)^2 - ay^2 = 1,$$

de sorte qu'il s'agit de déterminer les solutions (A_n, B_n) de l'équation de FERMAT ayant la base a, qui satisfont à la condition

(3) $$A_n \mp 1 \equiv 0 \pmod{a};$$

car, cette condition remplie, on aura comme solution de (1)

(4) $$x_n = \frac{A_n \mp 1}{a}, \quad y_n = B_n,$$

ce qui donnera les propositions suivantes:

I. Soit a une base de seconde espèce, l'équation

(5) $$ax^2 + 2x = y^2$$

est toujours résoluble, en admettant les solutions

(6) $$x_n = \frac{A_{2n} - 1}{a}, \quad y_n = B_{2n}.$$

Quant à l'équation

(7) $$ax^2 - 2x = y^2,$$

elle n'est pas généralement résoluble, pourvu que a soit une base de seconde espèce, car la résolubilité de cette équation exige la congruence

(8) $$A_1 \equiv -1 \pmod{a}.$$

Dans ce cas, on aura comme solutions de (7)

(9) $$\xi_n = \frac{A_{2n-1} + 1}{a}, \quad \eta_n = B_{2n-1}.$$

Soit ensuite a une base de seconde espèce qui satisfait à la condition

(10) $$A_1 \equiv 1 \pmod{a}$$

l'équation (5) admet aussi les solutions

$$\xi_n = \frac{A_{2n-1} - 1}{a}, \quad \eta_n = B_{2n-1}. \tag{11}$$

II. Soit a une base de première espèce, les équations (5) et (7) sont toutes deux résolubles, en admettant les solutions

$$x_n = \frac{A_{4n} - 1}{a}, \quad y_n = B_{4n} \tag{12}$$

respectivement

$$\xi_n = \frac{A_{4n-2} + 1}{a}, \quad \eta_n = B_{4n-2}. \tag{13}$$

CHAPITRE III

Équations de Legendre.

IX. Propriété fondamentale des solutions.

Dans les Tables de DEGEN et de CAYLEY, on trouve beaucoup de fractions continues qui conduiront à des équations de la forme

$$(p\sigma)^2 - pq\tau^2 = (-1)^{\delta} p\omega, \tag{1}$$

où p est le plus grand commun diviseur de deux quelconques des trois termes de cette équation.

Bien que (1) soit irrésoluble, d'après notre définition de la résolubilité d'une équation de LAGRANGE, cette équation joue néanmoins, dans la théorie des équations de LAGRANGE, un rôle si important, qu'elle mérite une étude plus approfondie.

A cet effet, remarquons tout d'abord que l'équation (1) se présente aussi sous la forme

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta}\omega, \tag{2}$$

où deux quelconques des trois coefficients p, q, ω sont premiers entre eux, nous désignons comme résoluble une telle équation, pourvu qu'elle soit satisfaite par des positifs entiers σ et τ, premiers entre eux.

On voit que (2) est une généralisation directe des équations considérées dans l'article VII; c'est pourquoi nous

désignons comme équations de Legendre les équations (2); car les équations spéciales susdites jouent un rôle assez important dans les travaux de ce géomètre français, aussi distingué que modeste, mais souvent trop peu apprécié.

Quant à l'équation (2), nous supposons toujours

$$q > p > 1,$$

parce que l'hypothèse $p = 1$ conduira à l'équation de Lagrange ayant la base q. Du reste, nous pouvons permuter simultanément p et q, σ et τ, pourvu que l'exposant δ soit remplacé par $\delta + 1$.

De plus, nous disons pour abréger que l'équation (2), supposée résoluble, et le paramètre correspondant ω appartiennent à la décomposition

$$a = pq$$

de la base a.

Ces définitions adoptées, nous avons à démontrer que les équations de Legendre sont en quelque mesure analogues à celles de Lagrange.

Et, à cet effet, nous démontrerons tout d'abord le lemme fondamental:

I. Une solution quelconque de l'équation (2) est toujours élément d'une suite infinie de solutions de l'équation susdite.

Quant à la démonstration de ce lemme, nous multiplions (1) par l'équation de Fermat correspondante

$$A_n^2 - aB_n^2 = (-1)^{n\varepsilon}, \quad a = pq, \tag{3}$$

ce qui donnera, après la suppression du facteur commun p,

$$\begin{cases} p(\sigma A_n + (-1)^{\varrho} q\tau B_n)^2 - q(p\sigma B_n + (-1)^{\varrho} \tau A_n)^2 = \\ \qquad\qquad = (-1)^{\delta + n\varepsilon}\,\omega, \end{cases} \tag{4}$$

équation qui est de la même forme que (2), de sorte qu'il ne s'agit que de démontrer que les deux nombres

$$(5) \qquad \sigma A_n + (-1)^\varrho q \tau B_n, \quad p \sigma A_n + (-1)^\varrho \tau A_n$$

sont premiers entre eux, pourvu que σ et τ le soient, tandis que l'exposant ϱ est un nombre quelconque, pair ou impair.

A cet effet, nous supposons $n = 1$, et nous écrivons les formules (5), ainsi obtenues, sous la forme

$$(6) \quad \sigma_m = A_1 \sigma_{m-1} + B_1 q \tau_{m-1}, \quad \tau_m = B_1 p \sigma_{m-1} + A_1 \tau_{m-1}.$$

Cherchons ensuite, de ces deux équations, les valeurs de σ_{m-1} et τ_{m-1}, il résulte, en vertu de (3),

$$(7) \quad (-1)^\varepsilon \sigma_{m-1} = A_1 \sigma_m - B_1 q \tau_m, \quad (-1)^\varepsilon \tau_{m-1} = A_1 \tau_m - B_1 p \sigma_m,$$

et il est évident que σ_m et τ_m sont premiers entre eux, pourvu que σ_{m-1}, et τ_{m-1} le soient, et inversement.

De plus, nous aurons évidemment

$$(8) \qquad \sigma_m > \sigma_{m-1}, \quad \tau_m > \tau_{m-1};$$

c'est-à-dire qu'une solution quelconque (σ, τ) de l'équation (2) est élément d'une suite infinie

$$(9) \qquad (\sigma_1, \tau_1) \; (\sigma_2, \tau_2) \; (\sigma_3, \tau_3) \; \ldots . \; (\sigma_n, \tau_n) \; \ldots .$$

de solutions de l'équation susdite.

Dans l'article qui suit, nous avons à étudier plus profondément la nature des suites ainsi obtenues.

X. Suites fermées et suites coordonnées.

Revenons maintenant aux formules (7) de l'article précédent, savoir

$$(1) \quad (-1)^\varepsilon \sigma_{m-1} = A_1 \sigma_m - B_1 q \tau_m, \quad (-1)^\varepsilon \tau_{m-1} = A_1 \tau_m - B_1 p \sigma_m,$$

où nous avons posé

(2) $$A_1^2 - aB_1^2 = (-1)^\varepsilon, \quad a = pq,$$

il est évident que ces formules sont inapplicables pour $m = 1$, bien que les expressions qui figurent aux seconds membres de ces formules satisfassent à l'équation de Legendre

(3) $$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta+\varepsilon}\,\omega.$$

Cela posé, nous avons à étudier, comme dans la théorie des équations de Lagrange, les deux hypothèses suivantes:

1°. La solution (s_1, t_1), définie par les nombres qui figurent aux seconds membres des formules (1), appartient à la même suite que (σ_1, τ_1), ce qui donnera nécessairement

$$s_1 = \sigma_1, \quad t_1 = \tau_1,$$

d'où il résulte, en vertu de (1),

(4) $$\left(A_1 + (-1)^\varepsilon\right)\sigma_1 = qB_1\tau_1, \quad \left(A_1 - (-1^\varepsilon\right)\tau_1 = p\sigma_1 B_1;$$

car il est évident que les facteurs de σ_1 et τ_1 qui figurent aux premiers membres de ces formules sont inégaux.

Or, les formules (4) donnent immédiatement

$$A_1^2 - aB_1^2 = 1,$$

de sorte que a est nécessairement une base de seconde espèce.

De plus, il résulte de (4) que B_1 est multiple des deux nombres σ_1 et τ_1, premiers entre eux, de sorte que nous aurons

(5) $$B_1 = k\sigma_1\tau_1,$$

où k est un positif entier; donc il résulte, en vertu de (4),

(6) $$A_1 + (-1)^\varepsilon = kq\tau^2, \quad A_1 - (-1)^\varepsilon = kp\sigma_1^2,$$

ce qui donnera

$$k(p\sigma_1^2 - q\tau_1^2) = (-1)^{\varepsilon+1}\, 2,$$

et cette équation n'est possible que pour les deux valeurs

$$k = 1, \quad k = 2.$$

Soit maintenant $k = 1$, on aura

$$(7) \qquad \begin{cases} p\sigma_1^2 - q\tau_1^2 = (-1)^{\delta}\, 2 \\ 2A_1 = p\sigma_1^2 + q\tau_1^2, \quad B_1 = \sigma_1\tau_1, \end{cases}$$

tandis que l'hypothèse $k = 2$ donnera

$$(8) \qquad \begin{cases} p\sigma_1^2 - q\tau_1^2 = (-1)^{\delta} \\ A_1 = p\sigma_1^2 + q\tau_1^2, \quad B_1 = 2\sigma_1\tau_1. \end{cases}$$

Introduisons ensuite, dans (6), les deux valeurs possibles de k, il résulte la proposition:

I. La décomposition $a = pq$ est la décomposition principale de la base a.

Remarquons ensuite que les dernières équations (7) ou (8) déterminent parfaitement les nombres σ_1 et τ_1, pourvu que p et q, A_1 et B_1 soient connus, nous aurons cette autre proposition:

II. Les solutions des équations de Legendre (7) ou (8) forment une seule suite

$$(9) \qquad (\sigma_1, \tau_1)\ (\sigma_2, \tau_2)\ (\sigma_3, \tau_3)\ \ldots.\ (\sigma_n, \tau_n)\ \ldots.$$

Dans ce qui suit, nous désignons comme suite fermée la suite (9) ainsi définie.

2° Soit maintenant, dans l'équation (3),

$$\omega > 2,$$

la solution (σ_1, τ_1) est différente de (s_1, t_1), définie par les expressions qui figurent aux seconds membres des équations (1), qui correspondent à l'hypothèse $m = 1$.

Dans ce qui suit, nous désignons comme réciproques les deux solutions (σ_1, τ_1) et (s_1, t_1) ainsi obtenues, et comme coordonnées les deux suites dont ces solutions réciproques sont les éléments primitifs.

Quant aux suites coordonnées, nous aurons, comme dans la théorie des équations de Lagrange,

$$(10)\qquad p s_1 \sigma_1 + q t_1 \tau_1 = \omega A_1, \quad s_1 \tau_1 + t_1 \sigma_1 = \omega B_1,$$

de sorte qu'il résulte, en vertu des formules récursives,

$$(11)\quad p s_\mu \sigma_\nu + q t_\mu \tau_\nu = \omega A_{\mu+\nu-1}, \quad s_\mu \tau_\nu + t_\mu \sigma_\nu = \omega B_{\mu+\nu-1};$$

ces formules générales, valables quels que soient les indices μ et ν, sont analogues à celles connues de la théorie des équations de Lagrange.

De plus, nous désignons comme genre d'une équation de Legendre le nombre total des suites formées de ses solutions, de sorte que les équations (7) ou (8) sont du genre 1, tandis que les genres de toutes les autres équations de Legendre sont des nombres pairs.

XI. Sur la multiplication des équations de Legendre.

Le fondement d'une étude plus approfondie des équations de Legendre est, comme dans la théorie des équations de Lagrange, la multiplication de telles équations qui correspondent à la même base.

A cet effet, supposons applicables les deux décompositions (p, q) et (p_1, q_1) de la base a, savoir supposons résolubles les deux équations

$$(1)\quad p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^\delta \omega, \quad p_1 \sigma_1^2 - q_1 \tau_1^2 = (-1)^{\delta_1} \omega_1$$

où nous avons posé

$$(2)\qquad a = pq = p_1 q_1,$$

la multiplication de ces deux équations, qui se présentent aussi sous la forme

$$(p\sigma)^2 - a\tau^2 = (-1)^{\delta} p\omega, \quad (p_1\sigma_1)^2 - a\tau_1^2 = (-1)^{\delta} p_1\omega_1,$$

donnera

$$(3)\begin{cases} \left(pp_1\sigma\sigma_1 + (-1)^{\varepsilon} a\tau\tau_1\right)^2 - a\left(p\sigma\tau_1 + (-1)^{\varepsilon} p_1\sigma_1\tau\right)^2 = \\ \qquad\qquad = (-1)^{\delta+\delta_1} pp_1\omega\omega_1 . \end{cases}$$

Et il est évident que les résultats formels obtenus pour les équations de Lagrange sont aussi valables pour les équations de Legendre, de sorte qu'il ne nous reste que de discuter la portée de la formule (3).

Quant à cette discussion, nous supposons que la base a se présente sous la forme

$$(4) \qquad a = pqrs,$$

où deux quelconques de ces quatre facteurs sont premiers entre eux, ce qui permet les hypothèses

$$s = 1, \quad r = s = 1, \quad q = r = s = 1,$$

de sorte que la base réduite a peut contenir un nombre quelconque de facteurs premiers.

Supposons ensuite résolubles les deux equations

$$(5) \quad pq\sigma^2 - rs\tau^2 = (-1)^{\delta}\omega, \quad pr\sigma_1^2 - qs\tau_1^2 = (-1)^{\delta_1}\omega_1,$$

il résulte, en vertu de (3), une égalité de la forme

$$(6) \qquad ps\sigma_2^2 - qr\tau_2^2 = (-1)^{\delta+\delta_1+1}\omega\omega_1,$$

où nous avons posé pour abréger

$$(7) \quad \sigma_2 = p\sigma\tau_1 + (-1)^{\varepsilon} r\sigma_1\tau, \quad \tau_2 = p\sigma\sigma_1 + (-1)^{\varepsilon} s\tau\tau_1.$$

Cela posé, nous avons à démontrer la proposition essentielle:

I. Un diviseur commun des deux nombres σ_2 et τ_2 est aussi diviseur commun des deux paramètres ω et ω_1.

En effet, cherchons des équations (7) les deux nombres σ et τ, il résulte, en vertu de la dernière des formules (5),

$$(-1)^{\delta_1}\omega_1\sigma = r\sigma_1\tau_2 - s\tau_1\sigma_2, \quad (-1)^{\delta_1+\varepsilon}\omega_1\tau = p\sigma_1\sigma_2 - q\tau_1\tau_2,$$

de sorte qu'un facteur commun de σ_2 et τ_2 est nécessairement diviseur de ω_1, parce que σ et τ sont premiers entre eux.

Cherchons ensuite, des équations (7), les deux nombres σ_1 et τ_1, nous verrons de même qu'un facteur commun de σ_2 et τ_2 divise aussi le paramètre ω.

Partons ensuite des deux équations

$$(8) \quad p\sigma^2 - qrs\tau^2 = (-1)^{\delta}\omega, \quad q\sigma_1^2 - prs\tau_1^2 = (-1)^{\delta_1}\omega_1,$$

nous aurons de même

$$(9) \quad pq(\sigma\sigma_1 \pm rs\tau\tau_1)^2 - rs(p\sigma\tau_1 \pm q\sigma_1\tau)^2 = (-1)^{\delta+\delta_1}\omega\omega_1,$$

et inversement, la multiplication des équations

$$(10) \quad po^2 - qrs\tau^2 = (-1)^{\delta}\omega, \quad pq\sigma_1^2 - rs\tau_1^2 = (-1)^{\delta_1}\omega_1$$

donnera

$$(11) \quad q(p\sigma\sigma_1 \pm rs\tau\tau_1)^2 - prs(\sigma\tau_1 \pm q\sigma_1\tau)^2 = (-1)^{\delta+\delta_1}\omega\omega_1.$$

Cela posé, remarquons que la proposition I est valable aussi pour ces dernières multiplications, il est évident que nous venons de démontrer une suite de propositions en ce qui concerne la multiplication des équations de Lagrange et de Legendre, propositions desquelles nous nous bornerons à citer une seule:

II. Supposons résolubles les deux équations de Legendre

$$(12)\quad pq\sigma^2 - rs\tau^2 = (-1)^{\delta} \varrho^{\varkappa}\,\omega, \quad pr\sigma_1^2 - qs\tau^2 = (-1)^{\delta_1} \varrho^{\varkappa}\,\omega_1,$$

où ω et ω_1 sont premiers entre eux, tandis que ϱ est un nombre premier qui ne divise ni ω ni ω_1, cette autre équation

$$(13)\qquad ps\sigma^2 - qr\tau^2 = (-1)^{\delta+\delta_1+1}\,\omega\,\omega_1$$

est résoluble aussi.

Quant à la multiplication des équations de Legendre, appartenant à la même décomposition de base, nous aurons le théorème fondamental:

III. Supposons résolubles les deux équations de Legendre

$$(14)\quad p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta}\,\omega, \; p\sigma_1^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta_1}\,\omega_1, \; pq = a,$$

où les paramètres ω et ω_1 sont premiers entre eux, l'équation de Lagrange

$$(15)\qquad u^2 - av^2 = (-1)^{\delta+\delta_1}\,\omega\,\omega_1$$

est résoluble aussi.

De plus, les formules générales donnent cette autre proposition, supplémentaire à la précédente:

IV. Supposons résolubles les deux équations

$$(16)\quad u^2 - av^2 = (-1)^{\delta}\,\omega, \; p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta_1}\,\omega_1, \; a = pq,$$

où les paramètres ω et ω_1 sont premiers entre eux, l'équation de Legendre

$$(17)\qquad p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta+\delta_1}\,\omega\,\omega_1$$

est résoluble aussi.

Du reste, tous les résultats généraux, en ce qui concerne la multiplication de deux équations de Lagrange, sont aussi applicables pour la multiplication ou de deux équations de Legendre ou pour les multiplications d'une équation de Lagrange et d'une équation de Legendre.

En effet, la multiplication d'un couple de suites coordonnées, appartenant à chacune des deux équations données, conduira toujours à deux couples de suites coordonnées de l'équation nouvelle, obtenues en appliquant toujours la multiplication positive, parce que la multiplication négative des suites susdites n'est autre chose que la multiplication positive des suites coordonnées.

De plus, appliquons toutes les multiplications, nous aurons trois fois deux des quatre suites de l'équation nouvelle, mais une seule fois les deux autres.

Et la proposition II donnera immédiatement le théorème fondamental:

V. Supposons que le paramètre ω de l'équation de Legendre

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta}\,\omega \tag{18}$$

contienne n facteurs premiers inégaux, le genre de cette équation est au plus égal à 2^{n-1} ou à 2^n, selon que ω est de la forme $4k+2$ ou non.

Enfin, nous avons encore à citer cette autre proposition:

VI. Supposons simultanément résolubles les deux équations de Legendre

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = \omega, \quad p\sigma_1^2 - q\tau_1^2 = -\omega, \tag{19}$$

p et q sont tous deux une somme de deux carrés premiers entre eux.

XII. Conditions de résolubilité.

Les résultats obtenus, dans l'article précédent, rattachent la résolubilité de l'équation de Legendre

(1) $$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta}\omega, \quad a = pq,$$

à l'équation de Lagrange

(2) $$u^2 - av^2 = \omega^2.$$

En effet, il est facile de démontrer la proposition essentielle:

I. Supposons impair le paramètre ω, la condition suffisante et nécessaire pour la résolubilité de l'équation (1) est, que l'équation (2) est résoluble, en admettant une solution de la forme

(3) $$u = p\sigma^2 + q\tau^2, \quad v = 2\sigma\tau,$$

où σ et τ sont premiers entre eux.

Supposons tout d'abord résoluble l'équation (1), l'opération itérative du second ordre donnera

$$(p\sigma^2 + q\tau^2)^2 - a(2\sigma\tau)^2 = \omega^2;$$

c'est-à-dire que l'équation (2) est résoluble et admet une solution de la forme (3).

Inversement, partons de la formule (3), il est évident que l'équation quadratique

(4) $$z^2 - 2uz + av^2 = 0$$

a les deux racines

$$2p\sigma^2, \quad 2q\tau^2,$$

et nous aurons, en résolvant (4),

$$z = u \pm \sqrt{u^2 - av^2} = u \pm \omega,$$

ce qui donnera immédiatement l'équation (1).

Soit, au contraire, ω un nombre pair, nous avons à remplacer l'équation (2) par celle-ci

$$u^2 - av^2 = \left(\frac{\omega}{2}\right)^2, \tag{5}$$

tandis que les conditions (3) deviennent

$$2u = p\sigma^2 + q\tau^2, \quad v = \sigma\tau, \tag{6}$$

et le même procédé que dans le cas précédent conduira de nouveau des formules (5) et (6) à l'équation (1).

Soit particulièrement $\omega = 1$ ou $\omega = 2$, nous retrouvons les équations considérées dans l'article VII.

Quant à la résolubilité de l'équation (1), elle se rattache aussi à l'équation indéterminée

$$pn - qm = (-1)^{\delta}\omega, \tag{7}$$

toujours résoluble, parce que p et q sont premiers entre eux.

En effet, soustrayons les deux équations (1) et (7), il résulte

$$p(\sigma^2 - n) = q(\tau^2 - m), \tag{8}$$

ce qui donnera immédiatement la proposition essentielle:

II. L'équation (1) n'est jamais résoluble, à moins que n et m, déterminés par l'équation (7), ne soient résidus quadratiques, m de p et n de q, condition nécessaire qui n'est pas toujours suffisante aussi.

Soit donc par exemple n résidu quadratique de q, il existe un positif entier r, tel que

$$r^2 \equiv n \pmod{q}, \tag{9}$$

de sorte qu'il s'agit de déterminer le nombre s, tel que

$$\sigma = qs \pm r. \tag{10}$$

A cet effet, posons

$$pr^2 - (-1)^{\delta}\omega = qk,$$

il résulte, en vertu de (1),

$$as^2 \pm 2prs + k = \tau^2, \tag{11}$$

et ensuite s est à déterminer, de sorte que le premier membre de l'équation (11) devienne un carré exact.

On voit que cette méthode est parfaitement analogue à celle mentionnée dans l'article VI, en ce qui concerne la résolution numérique d'une équation de LAGRANGE.

XIII. Application de l'opération itérative.

Dans mon premier Mémoire sur les équations de LAGRANGE, j'ai développé les formules fondamentales, en ce qui concerne l'opération itérative d'une équation de LAGRANGE.

Or, on voit immédiatement que ces formules sont applicables aussi sur l'équation

$$(p\sigma)^2 - a\tau^2 = (-1)^{\delta} p\omega, \quad a = pq,$$

où p est le plus grand commun diviseur de deux quelconques des trois termes; c'est-à-dire que les formules susdites qui correspondent à l'opération itérative du second ordre conduiront à des relations analogues pour l'équation de LEGENDRE

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta}\omega. \tag{1}$$

En effet, supposons tout d'abord impair et plus grand que l'unité le paramètre ω, puis désignons par

$$\left\{\begin{array}{l} (s_1, t_1)\ (s_2, t_2)\ \ldots.\ (s_n, t_n)\ \ldots. \\ (\sigma_1, \tau_1)\ (\sigma_2, \tau_2)\ \ldots.\ (\sigma_n, \tau_n)\ \ldots. \end{array}\right. \tag{2}$$

deux suites coordonnées appartenant à l'équation (1), il existe deux suites coordonnées

$$(3)\quad \begin{cases} (u_1,\, v_1)\; (u_2,\, v_2) \,\ldots\ldots\, (u_n,\, v_n) \,\ldots\ldots \\ (u'_1,\, v'_1)\; (u'_2,\, v'_2) \,\ldots\ldots\, (u'_n,\, v'_n) \,\ldots\ldots \end{cases}$$

appartenant à l'équation de Lagrange

$$(4)\qquad u^2 - a v^2 = \omega^2,$$

telles que

$$(5)\qquad u_{\lambda+\mu-1} = p s_\lambda s_\mu + q t_\lambda t_\mu, \quad v_{\lambda+\mu-1} = s_\lambda t_\mu + s_\mu t_\lambda$$

$$(6)\qquad u'_{\lambda+\mu} = p \sigma_\lambda \sigma_\mu + q \tau_\lambda \tau_\mu, \quad v'_{\lambda+\mu} = \sigma_\lambda \tau_\mu + \sigma_\mu \tau_\lambda.$$

Soit particulièrement $\mu = \lambda$, nous aurons

$$(7)\qquad u_{2\lambda-1} = p s_\lambda^2 + q t_\lambda^2, \quad v_{2\lambda-1} = 2 s_\lambda t_\lambda$$

$$(8)\qquad u'_{2\lambda} = p \sigma_\lambda^2 + q \tau_\lambda^2, \quad v'_{2\lambda} = 2 \sigma_\lambda \tau_\lambda,$$

tandis que l'hypothèse $\mu = \lambda + 1$ donnera

$$(9)\qquad u_{2\lambda} = p s_\lambda s_{\lambda+1} + q t_\lambda t_{\lambda+1}, \quad v_{2\lambda} = s_\lambda t_{\lambda+1} + t_\lambda s_{\lambda+1}$$

$$(10)\qquad u'_{2\lambda+1} = p \sigma_\lambda \sigma_{\lambda+1} + q \tau_\lambda \tau_{\lambda+1}, \quad u'_{2\lambda+1} = \sigma_\lambda \tau_{\lambda+1} + \tau_\lambda \sigma_{\lambda+1}.$$

Quant à la solution primitive $(u'_1,\, v'_1)$ de la seconde des suites (3), elle ne peut pas être obtenue par ces opérations, mais posons

$$(11)\qquad p s_\lambda^2 - q t_\lambda^2 = (-1)^{\delta_\lambda} \omega,$$

nous aurons, quel que soit l'indice λ,

$$(12)\qquad (-1)^{\delta_\lambda} u'_1 = p s_\lambda \sigma_\lambda - q t_\lambda \tau_\lambda$$

$$(13)\qquad (-1)^{\delta_\lambda} v'_1 = s_\lambda \tau_\lambda - \sigma_\lambda t_\lambda.$$

Soit particulièrement $\omega = 1$, les deux suites (3) coïncident avec la suite formée des solutions $(A_n,\, B_n)$ de l'équation de Fermat

$$x^2 - a y^2 = 1,$$

et nous aurons pour la suite (2)

$$\sigma_\lambda = s_{\lambda+1}, \quad \tau_\lambda = t_{\lambda+1}.$$

Quant à l'équation (1) dans laquelle ω est un nombre pair, nous aurons, pour $\omega > 2$,

$$(14) \quad 2u_{\lambda+\mu-1} = ps_\lambda s_\mu + qt_\lambda t_\mu, \quad 2v_{\lambda+\mu-1} = s_\lambda t_\mu + s_\mu t_\lambda$$

$$(15) \quad 2u'_{\lambda+\mu} = p\sigma_\lambda \sigma_\mu + q\tau_\lambda \tau_\mu, \quad 2v'_{\lambda+\mu} = \sigma_\lambda \tau_\mu + \sigma_\mu \tau_\lambda,$$

tandis que l'hypothèse $\omega = 2$ conduira à des formules analogues, en ce qui concerne l'équation de FERMAT ayant la base a.

Dans ce qui suit, nous désignons comme l'opération quadratique les formules spéciales (7) et (8), formules qui sont intéressantes parce qu'elles montrent que les nombres $u_{2\lambda-1}$ et $u'_{2\lambda}$ sont tous de la forme

$$(16) \qquad p\alpha^2 + q\beta^2,$$

où α et β sont premiers entre eux.

Soit a une base de première espèce, les solutions (u, v) et (u', v') obtenues par l'opération quadratique épuisent toutes les solutions de l'équation (4), parce que les $(u_{2\lambda}, v_{2\lambda})$ et $(u'_{2\lambda+1}, v'_{2\lambda+1})$ correspondent à l'équation

$$u^2 - av^2 = -\omega^2.$$

Soit, au contraire, a une base de seconde espèce, toutes les solutions (u, v) et (u', v') correspondent à l'équation (4), mais il n'existe aucune relation de la forme (16) pour les nombres $u_{2\lambda+1}$ et $u'_{2\lambda}$.

Dans l'article qui suit, nous avons à déduire, pour les nombres susdits, des expressions analogues à (16), mais contenant d'autres nombres que p et q.

XIV. Sur la décomposition principale.

Revenons maintenant à l'équation de Fermat

(1) $$A_1^2 - a B_1^2 = (-1)^\varepsilon$$

et à la congruence

(2) $$A_2 \equiv (-1)^\varepsilon \pmod{a}$$

qui s'y rattache, puis désignons par (σ_n, τ_n) une suite quelconque appartenant à l'équation de Legendre

(3) $$p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^\delta \omega, \quad a = pq,$$

les formules récursives

$$\sigma_{\lambda+2} = A_2 \sigma_\lambda + B_2 q \tau_\lambda, \quad \tau_{\lambda+2} = B_2 p \sigma_\lambda + A_2 \tau_\lambda$$

donnent, en vertu de (2), les congruences

(4) $$\sigma_{\lambda+2} - (-1)^\varepsilon \sigma_\lambda \equiv 0 \pmod{p}, \quad \tau_{\lambda+2} + (-1)^\varepsilon \tau_\lambda \equiv 0 \pmod{q},$$

analogues à celles developpées, dans l'article VI, pour les équations de Lagrange.

Les formules précédentes sont valables quelle que soit la base a.

Supposons maintenant que a soit une base de seconde espèce, ayant la décomposition principale

(5) $$a = \pi \varrho,$$

puis supposons

$$A_1 \equiv (-1)^\varphi \pmod{\pi}, \quad A_1 \equiv (-1)^{\varphi+1} \pmod{\varrho},$$

les formules récursives

$$\sigma_{\lambda+1} = A_1 \sigma_\lambda + B_1 \varphi \tau_\lambda, \quad \tau_{\lambda+1} = B_1 \pi \sigma_\lambda + A_1 \tau_\lambda$$

donneront les congruences

(6) $$\sigma_\lambda - (-1)^\varphi \sigma_\nu \equiv 0 \pmod{\varrho}, \quad \tau_\lambda + (-1)^\varphi \tau_\nu \equiv 0 \pmod{\pi},$$

valables quels que soient les indices λ et ν.

Étudions ensuite l'équation (3) pour laquelle $\omega > 2$, puis désignons par (s_n, t_n) la suite coordonnée à (σ_n, τ_n), les formules fondamentales

$$(-1)^{\varepsilon} s_1 = A_1 \sigma_1 - B_1 \varrho \tau_1, \quad (-1)^{\varepsilon} t_1 = B_1 \pi \tau_1 - A_1 \sigma_1,$$

où ε est l'exposant défini par la formule (1), donnent de même

(7) $s_1 - (-1)^{\varepsilon+\varphi} \sigma_1 \equiv 0 \pmod{\varrho}, \; t_1 + (-1)^{\varepsilon+\varphi} \tau_1 \equiv 0 \pmod{\pi}$,

de sorte que nous aurons, quels que soient les indices λ et ν,

$$\text{(7 bis)} \quad \begin{cases} s_\lambda - (-1)^{\varepsilon+\varphi} \sigma_\nu \equiv 0 \pmod{\varrho}, \\ t_\lambda + (-1)^{\varepsilon+\varphi} \tau_\nu \equiv 0 \pmod{\pi}. \end{cases}$$

Cela posé, nous avons à étudier l'équation de LEGENDRE qui correspond à la décomposition principale de la base a, équation que nous supposons tout d'abord de la forme

$$\pi \alpha^2 - \varrho \beta^2 = (-1)^{\delta}, \tag{8}$$

et nous aurons le théorème essentiel:

I. *Les équations de* LAGRANGE *et de* LEGENDRE

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\varepsilon} \omega, \quad \pi s^2 - \varrho t^2 = (-1)^{\delta+\varepsilon} \omega \tag{9}$$

sont simultanément résolubles ou non, et, en cas de résolubilité, ces équations sont du même genre.

En effet, partons de la première des équations (9), puis multiplions par (8), il résulte

$$\pi (u \alpha \pm \varrho v \beta)^2 - \varrho (\pi v \alpha \pm u \beta)^2 = (-1)^{\delta+\varepsilon} \omega,$$

ce qui est précisément la seconde des équations (9).

Inversement, partons de la dernière des équations (9), la multiplication par (8) donnera

$$(\pi \alpha s \pm \varrho \beta t)^2 - a(\alpha t \pm \beta s)^2 = (-1)^{\varepsilon} \omega,$$

savoir la première des équations (9).

Supposons ensuite que la base a se présente sous la forme

(10) $$a = pqrs,$$

où deux quelconques de ces quatre facteurs sont premiers entre eux, puis désignons par

(11) $$a = \pi \varrho; \quad \pi = pq, \quad \varrho = rs$$

la décomposition principale de a, nous aurons le théorème curieux:

II. Les deux équations de Legendre

(12) $$pr\sigma^2 - qs\tau^2 = (-1)^{\delta} \omega, \quad ps\sigma_1^2 - qr\tau_1^2 = (-1)^{\delta+\varepsilon+1} \omega$$

sont en même temps résolubles ou non, et, en cas de résolubilité, ces deux équations sont du même genre.

A cet effet, multiplions par (8) chacune des équations (12), nous aurons la seconde de ces mêmes équations.

Dans ce qui suit, nous désignons comme simultanées les équations (12), de sorte que l'existence des équations simultanées exige que la base a contienne au moins trois facteurs premiers inégaux, car les résultats que nous venons de développer sont applicables aussi pour $s = 1$.

Revenons maintenant à la multiplication des équations (8) et (12), nous aurons, abstraction faite du signe,

(13) $$\sigma_1 = q\alpha\tau \pm r\beta\sigma, \quad \tau_1 = q\alpha\sigma \pm s\beta\tau.$$

Remarquons ensuite que l'opération itérative du second ordre conduira de chacune des équations (12) à l'équation de Lagrange

(14) $$u^2 - av^2 = \omega^2,$$

puis posons, conformément aux formules (5) de l'article précédent,

$$u_1 = pr\sigma^2 + qs\tau^2, \quad v_1 = 2\sigma\tau,$$

les formules

$$A_1 = \pi\alpha^2 + \varrho\beta^2, \quad B_1 = 2\alpha\beta,$$

conséquences immédiates des formules (13) et (14) de l'article VII, donnent, après un calcul direct,

$$pr(q\alpha\tau \pm r\beta\sigma)^2 + qs(p\alpha\sigma + s\beta\tau)^2 = u_1 A_1 \pm a v_1 B_1$$
$$2(q\alpha\tau \pm r\beta\sigma)(q\alpha\sigma \pm s\beta\tau) = v_1 A_1 \pm u_1 B_1,$$

savoir l'élément (u_2, v_2) et l'élément (u'_1, v'_1) réciproque de (u_1, v_1); c'est-à-dire que nous venons de démontrer la proposition intéressante qui donnera la solution du problème indiqué à la fin de l'article précédent:

III. *L'opération quadratique conduira, des équations simultanées (12), à toutes les solutions (u_n, v_n) et (u'_n, v'_n) d'un couple de suites coordonnées appartenant à l'équation (14).*

Quant aux bases a de seconde espèce pour lesquelles l'équation de Legendre qui correspond à la décomposition principale se présente sous la forme

$$\pi\alpha^2 - \varrho\beta^2 = (-1)^{\delta} 2, \tag{15}$$

les équations simultanées (12) deviennent, pour ω impair,

$$pr\sigma^2 - qs\tau^2 = (-1)^{\varepsilon}\omega, \quad ps\sigma_1^2 - qr\tau_1^2 = (-1)^{\delta+\varepsilon+1} 2\omega, \tag{16}$$

et, pour ω pair,

$$pr\sigma^2 - qs\tau^2 = (-1)^{\varepsilon}\omega, \quad ps\sigma_1^2 - qr\tau^2 = (-1)^{\delta+\varepsilon+1}\frac{\omega}{2}, \tag{17}$$

tandis que l'équation (14) se présente, pour ω pair, sous la forme

$$u^2 - av^2 = \left(\frac{\omega}{2}\right)^2. \tag{18}$$

Du reste, les résultats que nous venons d'obtenir sont applicables aussi dans ce cas.

La deuxième des tables numériques jointes au présent Mémoire contient les solutions des diverses équations de Lagrange et de Legendre qui correspondent à $a = 30$, la plus petite base qui contienne trois facteurs premiers inégaux.

CHAPITRE IV

Sur les hauteurs paires.

XV. Équations primitives.

Dans les recherches qui nous occupent ici, l'équation

$$(1) \qquad u^2 - a v^2 = \omega^2$$

joue un rôle si important qu'il est nécessaire de l'étudier plus profondément, ce qui exige avant tout une définition de l'idée d'une équation primitive.

A cet effet, nous avons à comparer l'équation (1) avec celles-ci

$$(2) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta} \omega$$

$$(2 \text{ bis}) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta} 2 \omega,$$

et nous désignons l'équation (1)

comme primitive, pourvu qu'aucune des équations (2) et (2 bis) ne soit résoluble;

comme semi-primitive, pourvu que son genre soit plus élevé que celui de l'équation résoluble (2) ou (2 bis).

Quant aux équations semi-primitives, il existe donc au moins un couple de suites coordonnées (u_n, v_n) et (u'_n, v'_n) dont les éléments ne proviennent pas, par l'opération itérative du second ordre, d'une équation (2) ou (2 bis).

Nous désignons de telles suites comme suites coordonnées primitives de l'équation (1), et, en étudiant une équa-

tion semi-primitive, nous supposons que la solution (u, v) en question appartienne à une suite primitive.

Quant à l'équation (1), supposée primitive, le paramètre ω est nécessairement de la hauteur 2 par rapport à la base a, et l'inverse est vraie aussi, pourvu que a ne soit pas de la forme $4k+3$.

Soit maintenant, dans l'équation (1), supposée primitive, u et ω de parité différente, il existe une décomposition

$$a = pq; \quad q > p > 1, \tag{3}$$

telle que

$$u + (-1)^{\delta}\omega = p\sigma^2, \quad u - (-1)^{\delta}\omega = q\tau^2, \quad v = \sigma\tau, \tag{4}$$

où p et q, σ et τ sont premiers entre eux, ce qui donnera

$$p\sigma^2 + q\tau^2 = 2u, \quad p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta} 2\omega. \tag{5}$$

Soit, au contraire, u et ω tous deux impairs, δ est nécessairement pair, parce que av^2 est multiple de 8, et a est une base réduite; posons donc

$$v = 2\sigma\tau, \tag{6}$$

nous aurons, dans ce cas,

$$u + (-1)^{\delta}\omega = 2p\sigma^2, \quad u - (-1)^{\delta}\omega = 2q\tau^2, \tag{7}$$

savoir, au lieu de (5),

$$p\sigma^2 + q\tau^2 = u, \quad p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta}\omega. \tag{8}$$

Cela posé, il est facile de démontrer le théorème, fondamental dans la théorie des équations de Lagrange:

I. Les seules bases réduites qui n'admettent aucune équation primitive sont les nombres premiers et les bases de seconde espèce, qui ne contiennent que deux facteurs premiers et qui ne permettent de résoudre aucune des équations

(9) $$u^2 - av^2 = (-1)^{\delta} 2,$$

où a est la base en question.

Supposons tout d'abord que la base a de seconde espèce contienne au moins trois facteurs premiers, il existe toujours une décomposition

$$a = pq,$$

différente de la décomposition principale. Choisissons ensuite les deux positifs entiers α et β, tels que $p\alpha$ et $q\beta$ sont premiers entre eux, puis posons

(10) $$\pm\omega = p\alpha^2 - q\beta^2,$$

il est évident que l'équation de Legendre

(11) $$p\sigma^2 - q\tau^2 = \pm\omega$$

est résoluble, ayant la solution (α, β).

De plus, il est possible de choisir α et β, tel que ω devienne impair; donc l'équation ainsi déterminée

(12) $$u^2 - av^2 = \omega^2$$

est primitive.

Quant aux bases de première espèce, nous démontrerons le lemme:

II. *Une base de première espèce qui est un nombre composé, admet toujours des équations primitives.*

On voit que le développement précédent conduira immédiatement au but, parce qu'une base de première espèce ne possède aucune décomposition principale.

Étudions ensuite les bases de seconde espèce, nous aurons de même:

III. *Une base a de seconde espèce qui ne contient que deux facteurs premiers, et pour laquelle*

l'équation (9) n'est pas résoluble, n'admet aucune équation primitive.

En effet, supposons primitive l'équation (12), puis désignons par (u_m, v_m) et (u_n, v_n) deux solutions quelconques d'une même suite primitive appartenant à l'équation susdite, nous aurons

$$(13) \qquad p\sigma^2 + q\tau^2 = \varkappa u_m, \quad p\sigma_1^2 + q\tau_1^2 = \varkappa u_n$$

$$(14) \qquad p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta}\varkappa\omega, \quad p\sigma_1^2 - q\tau_1^2 = (-1)^{\delta}\varkappa\omega,$$

où $\varkappa$ est un des nombres 1 ou 2, ce qui donnera, en vertu de (14),

$$p(\sigma^2 - \sigma_1^2) = q(\tau^2 - \tau_1^2),$$

de sorte que nous aurons les deux congruences

$$(15) \qquad \sigma^2 - \sigma_1^2 \equiv 0 \pmod{q} \quad \tau^2 - \tau_1^2 \equiv 0 \pmod{p},$$

car p et q sont premiers entre eux.

De plus, il résulte, en vertu de (13),

$$\varkappa(u_m - u_n) = p(\sigma^2 - \sigma_1^2) + (\tau^2 - \tau_1^2),$$

de sorte que les congruences (15) donnent

$$u_m \equiv u_n \pmod{a},$$

ce qui est impossible, comme nous venons de le démontrer dans l'article VI.

IV. Une base de seconde espèce qui est un nombre composé, et pour laquelle l'équation (9) est résoluble, admet toujours des équations primitives.

Cette proposition est une conséquence immédiate des formules (10) et (11), parce que la base en question n'admet aucune décomposition principale.

Reste encore le cas où la base est un nombre premier,

mais une telle base n'admet aucune équation de LEGENDRE et par conséquent aucune équation primitive.

Cela posé, il est facile de démontrer encore deux théorèmes fondamentaux dans la théorie des équations de LAGRANGE, dont voici le premier:

V. Les seules bases réduites qui n'admettent pas la hauteur 2 sont les nombres premiers et les bases de seconde espèce des formes $4k+1$ ou $4k+2$, qui ne sont pas une somme de deux carrés, et qui ne contiennent que deux facteurs premiers.

En effet, il est évident que tous les paramètres qui admettent des équations primitives, admettent aussi la hauteur 2.

Quant aux bases de la forme $4k+3$, pour lesquelles l'équation (9) n'est pas résoluble, nous choisissons deux nombres impairs α et β, de sorte que α est premier avec $a\beta$, le nombre ω défini par l'expression

$$\pm 2\omega = \alpha^2 - a\beta^2$$

est impair, de sorte que les équations

(16) $$u^2 - av^2 = \pm 2\omega, \quad u^2 - av^2 = \omega^2$$

sont toutes deux résolubles. Et il est évident que ω contient au moins un facteur premier de la hauteur 2, parce que le paramètre 2 est inapplicable.

Enfin, soit

(17) $$a = \alpha^2 + \beta^2,$$

je dis que les équations primitives de la base a se présentent toujours sous la forme

(18) $$u^2 - av^2 = -\omega^2,$$

équation qui est certainement résoluble pour $\omega = \alpha$ et $\omega = \beta$, ayant la solution $(\beta, 1)$ respectivement $(\alpha, 1)$.

En effet, supposons primitive une équation de la forme

$$u^2 - a v^2 = \omega^2,$$

l'équation de Legendre

$$p \sigma^2 - q \tau^2 = (-1)^{\delta} \omega$$

est résoluble, ce qui est impossible, parce que la multiplication de cette équation par l'équation principale

$$p \alpha^2 - q \beta^2 = (-1)^{\varepsilon} \omega$$

conduira à cette autre équation résoluble

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta+\varepsilon} \omega.$$

Reste encore le second des deux théorèmes susdits, théorème qui se présente sous la forme la plus simple, pourvu que la base a ne soit ni une base de seconde espèce de la forme $\alpha^2 + \beta^2$ ni une base $4k+3$ qui n'admet pas le paramètre ± 2. Posons ensuite

$$\omega = \pi_1^{\alpha_1} \pi_2^{\alpha_2} \ldots \pi_n^{\alpha_n}, \tag{19}$$

où les nombres π_r sont les facteurs premiers de ω, nous avons à démontrer le théorème:

VI. Supposons que les n facteurs $\pi_r^{\alpha_r}$ soient tous des hauteurs 1 ou 2 par rapport à la base a, qui satisfait aux conditions susdites, il existe une décomposition

$$a = pq, \quad 1 \leqq p < q \leqq a, \tag{20}$$

telle que l'équation

$$p \sigma^2 - q \tau^2 = (-1)^{\delta} \omega \tag{21}$$

est résoluble, et le genre de cette équation a la valeur maximum 2^{n-1} ou 2^n, selon que a est de la forme $4k+2$ ou non.

Soit π_r un des facteurs premiers de ω, il existe une décomposition

$$a = p_r q_r, \quad 1 \leqq p_r < q_r \leqq a,$$

de sorte que l'équation

$$p_r \sigma^2 - q \tau_r^2 = (-1)^{\delta_r} \pi^{\alpha_r}$$

est résoluble, et la multiplication des n équations ainsi obtenues conduira immédiatement au théorème VI.

Les modifications de ce théorème qui exigent les bases exclues sont évidentes.

Remarquons, en passant, que le théorème VI est certainement valable, pourvu que tous les facteurs premiers du paramètre ω soient des hauteurs 1 ou 2 par rapport à la base a.

XVI. Bases de première espèce.

Pour illustrer par un exemple assez général les développements précédents, en ce qui concerne les bases de première espèce, nous partons de l'équation de Fermat

$$(1) \qquad A_n^2 - a B_n^2 = (-1)^n,$$

et nous démontrerons tout d'abord la proposition:

I. *Soit a une base de première espèce, quelconque du reste, les équations de* Lagrange

$$(2) \qquad u^2 - a v^2 = \pm A_{2\nu+1}^2$$

sont toujours résolubles, quel que soit l'indice impaire $2\nu+1$.

Supposons tout d'abord a impair, l'équation

$$(3) \qquad s^2 - a t^2 = \pm 2 A_{2\nu+1}$$

est résoluble, ayant les solutions

(4) $$(A_{2\nu+1}+1,\ B_{2\nu+1})\quad (A_{2\nu+1}-1,\ B_{2\nu+1}).$$

Soit ensuite a un nombre pair, savoir

(5) $$a = 2a_1,$$

a_1 est nécessairement impair, et, dans ce cas, l'équation de Legendre

(6) $$2\sigma^2 - a_1\tau^2 = \pm A_{2\nu+1}$$

est résoluble, admettant les solutions

(7) $$\left(\frac{A_{2\nu+1}-1}{2},\ B_{2\nu+1}\right)\ \left(\frac{A_{2\nu+1}+1}{2},\ B_{2\nu+1}\right).$$

Et l'équation (2) provient de (3) respectivement de (6), par l'opération itérative du second ordre.

Posons particulièrement

$$a = \alpha^2 + 1,\quad A_1 = \alpha,$$

la valeur minimum des paramètres applicables est 2α ou $4\alpha \mp 3$, selon que α est pair ou impair, ce qui donnera immédiatement la proposition:

II. Soit α un nombre impair, plus grand que l'unité, mais quelconque du reste, l'équation

(8) $$u^2 - (\alpha^2+1) = \alpha^2$$

est toujours primitive.

Supposons maintenant que la base paire α^2+1 contienne au moins deux facteurs premiers impairs, il existe encore une décomposition en somme de deux carrés, savoir

(9) $$a = \alpha^2 + 1 = \beta^2 + \gamma^2,$$

où β et γ sont tous deux impairs, et les équations

(10) $$u^2 - av^2 = \beta^2,\quad u^2 - av^2 = \gamma^2,$$

ayant, pour les paramètres négatifs, les solutions $(\gamma, 1)$ respectivement $(\beta, 1)$, sont certainement primitives, parce que $\beta < \alpha$ et $\gamma < \alpha$.

Quant aux équations (10), nous aurons la proposition:

III. Il existe une décomposition

$$a = 2pq, \tag{11}$$

de sorte que la première des équations (10) appartient à $(p, 2q)$, la seconde à $(2p, q)$.

En effet, multiplions les deux équations évidentes

$$\alpha^2 - a \cdot 1^2 = -1, \quad \gamma^2 - a \cdot 1^2 = -\beta^2,$$

nous aurons

$$(\alpha\gamma - a)^2 - a(\alpha - \gamma)^2 = \beta^2; \tag{12}$$

posons donc

$$\alpha - \gamma = 2\sigma\tau,$$

il résulte, en vertu de (12),

$$\begin{cases} \alpha\gamma - a + (-1)^{\delta}\beta = 2p\sigma^2 \\ \alpha\gamma - a - (-1)^{\delta}\beta = 4q\tau^2, \end{cases} \tag{13}$$

ce qui donnera l'équation de Legendre correspondante

$$p\sigma^2 - 2q\tau^2 = (-1)^{\delta}\beta. \tag{14}$$

Partons ensuite des congruences

$$\alpha\gamma + (-1)^{\delta}\beta \equiv 0 \pmod{p}$$
$$\alpha\gamma - (-1)^{\delta}\beta \equiv 0 \pmod{q},$$

tirées directement des équations (13), nous aurons, en multipliant par γ ces deux congruences, puis appliquant la formule (9),

$$\begin{cases} \alpha\beta - a + (-1)^{\delta}\gamma \equiv 0 \pmod{p} \\ \alpha\beta - a - (-1)^{\delta}\gamma \equiv 0 \pmod{q}. \end{cases} \tag{15}$$

De plus, la différence

$$\left(\alpha\beta - a + (-1)^{\delta}\gamma\right) - \left(\alpha\gamma - a - (-1)^{\delta}\gamma\right) =$$
$$\alpha(\beta - \gamma) + (-1)^{\delta}(\beta + \gamma)$$

étant de la forme $4k+2$, on aura, en vertu de (15),

$$\alpha\beta - a - (-1)^{\delta}\gamma = 4ps^2$$
$$\alpha\beta - \alpha + (-1)^{\delta}\gamma = 2q\tau^2,$$

où

$$a - \gamma = 2st,$$

ce qui donnera finalement la seconde des équations susdites

(16) $$2ps^2 - qt^2 = (-1)^{\delta+1}\gamma.$$

Quant aux bases spéciales qui nous occupent ici, il nous reste encore à démontrer cette autre proposition:

IV. Deux couples de suites coordonnées, appartenant à l'équation primitive

(17) $$u^2 - a\delta = \beta^2\gamma^2, \quad a = 2a_1,$$

qui est au moins du genre 4, correspondent à la décomposition $(2, a_1)$.

En effet, multiplions les deux équations

$$\gamma^2 - a \cdot 1^2 = -\beta^2, \quad \beta^2 - a \cdot 1^2 = -\gamma^2,$$

il résulte

(18) $$(a \pm \beta\gamma)^2 - a(\beta \pm \gamma)^2 = \beta^2\gamma^2.$$

Posons ensuite

$$u = a + \beta\gamma, \quad v = \beta + \gamma,$$

nous aurons, en vertu de (9),

$$u + \beta + \gamma = (\beta + \gamma)^2 = 4\sigma^2; \quad \sigma = \frac{\beta + \gamma}{2}$$
$$u - \beta\gamma = a = 2a_1\tau^2; \quad \tau = 1,$$

ce qui conduira à l'équation de LEGENDRE

(19) $$2\sigma^2 - a_1\tau^2 = \pm\beta\gamma.$$

La seconde des équations (18) donnera de même

$$u = a - \beta\gamma, \quad v = \beta - \gamma,$$

de sorte que l'on aura ici

$$u + \beta\gamma = a = 2a_1\tau^2; \quad \sigma = 1$$
$$u - \beta\gamma = (\beta - \gamma)^2 = 4\sigma^2; \quad \sigma = \frac{\beta - \gamma}{2},$$

ce qui conduira de nouveau à l'équation (19), équation qui a par conséquent les deux solutions

(20) $$\left(\frac{\beta-\gamma}{2}, 1\right) \left(\frac{\beta+\gamma}{2}, 1\right).$$

XVII. Bases de seconde espèce.

Quant aux bases de seconde espèce, nous partons de l'équation classique

(1) $$A_\nu^2 - 2B_\nu^2 = (-1)^\nu,$$

équation qui conduira immédiatement à la proposition:

I. Soit $\nu \geqq 1$, l'équation

(2) $$u^2 - \left(A_{2\nu+1}^2 + 2\right) v^2 = A_{2\nu+1}^2$$

est toujours primitive.

Quant à l'équation (2), il résulte immédiatement, en vertu de (1), qu'elle admet la solution

(3) $$u = 2B_{2\nu+1}, \quad v = 1.$$

Supposons ensuite impair le paramètre ω, les deux équations

$$u^2 - \left(A_{2\nu+1}^2 + 2\right) v^2 = (-1)^\delta \omega$$
$$u^2 - \left(A_{2\nu+1}^2 + 2\right) v^2 = (-1)^{\delta+1} 2\omega$$

sont simultanément résolubles ou non, et nous savons que ces équations sont toujours irrésolubles, à moins que

$$\omega \geqq 2 A_{2\nu+1} - 1 ;$$

c'est-à-dire que le paramètre

$$\omega = A_{2\nu+1}$$

est toujours exclu pour $\nu \geqq 1$, et l'équation (2) est primitive.

On voit que l'hypothèse $\nu = 0$ conduira à l'équation

$$u^2 - 3 v^2 = 1 ,$$

qui ne présente aucun intérêt à ce point de vue.

La plus petite base définie par l'expression

$$a_\nu = A^2_{2\nu+1} + 2 \tag{4}$$

est le nombre

$$a_1 = 7^2 + 2 = 51 , \tag{5}$$

ce qui est précisément la plus petite base composée qui admette un des paramètres ± 2.

La troisième des tables numériques, jointes au présent Mémoire, donnera les solutions des équations de Lagrange et de Legendre ayant la base 51.

Revenons maintenant à l'équation (2), puis appliquons les formules

$$2 B_{2\nu+1} - A_{2\nu+1} = A_{2\nu}, \quad 2 B_{2\nu+1} + A_{2\nu+1} = A_{2\nu+2},$$

il est évident que l'équation susdite conduira à l'équation de Legendre

$$A_{2\nu} \sigma^2 - A_{2\nu+2} \tau^2 = -2 A_{2\nu+1}, \tag{6}$$

ayant la solution (1, 1).

Multiplions ensuite (6) par l'équation principale

$$A^2_{2\nu+1} - \left(A^2_{2\nu+1} + 2\right) \cdot 1^2 = -2 ,$$

il résulte l'équation simultanée

(7) $$A_{2\nu} s^2 - A_{2\nu+1} t^2 = A_{2\nu+1},$$

qui admet la solution $(B_{2\nu+1}, B_{2\nu})$.

XVIII. Sur les bases $4p^4+1$.

Il résulte immédiatement du théorème I de l'article XV que le nombre

(1) $$a = 4\alpha^4 + 1,$$

ne peut jamais être premier, pourvu que $\alpha > 1$, car l'équation

(2) $$u^2 - a v^2 = 4\alpha^2$$

est primitive.

Or, l'identité évidente

(3) $$(2\alpha^2 - 1)^2 + (2\alpha)^2 = 4\alpha^4 + 1$$

donnera, pour $\alpha > 1$, deux décompositions différentes en sommes de deux carrés de la base a; de sorte que a ne peut être un nombre premier que dans le seul cas

$$\alpha = 1, \quad a = 5.$$

Quant à la formule (3), on voit que le carré pair qui figure au second membre est un bicarré, pourvu que

(4) $$a = 2k^2,$$

et seulement dans ce cas.

Quant au carré impair, l'équation classique

(5) $$A_r^2 - 2B_r^2 = (-1)^\nu$$

donnera immédiatement la proposition:

I. Le carré impair qui figure au premier membre de l'équation (3) est un bicarré, pourvu que

(6) $$\alpha = B_{2\nu+1},$$

et seulement dans ce cas.

Appliquons ensuite cette autre identité évidente

$$(7)\qquad 4\alpha^4+1 = \left((\alpha-1)^2+\alpha^2\right)\left(\alpha^2+(\alpha+1)^2\right),$$

il est facile de déterminer α, tel que la base a se présente sous la forme

$$(8)\qquad 4\alpha^4+1 = \gamma^2\left(\alpha^2+(\alpha\pm 1)^2\right),$$

problème qui se rattache aussi à l'équation (5), car nous aurons la proposition:

II. Un des deux facteurs qui figurent au second membre de (8) est un carré exact, pourvu que

$$(9)\qquad \alpha = \frac{A_{2\nu+1}\mp 1}{2},$$

et seulement dans ce cas.

Soit par exemple $\nu = 1$, on aura

$$\alpha = \frac{A_3-1}{2} = 3,\quad a = 325 = 5^2\cdot 13$$

$$\alpha = \frac{A_3+1}{2} = 4,\quad a = 1025 = 5^2\cdot 41.$$

XIX. Applications diverses.

Il nous semble utile d'éclaircir, par des exemples convenables, les développements précédents.

Exemple I. L'équation

$$(1)\qquad u^2-145v^2 = \pm 144$$

du genre 4 est semi-primitive, car la solution (17, 1) de cette équation conduira à l'équation de Legendre

$$(2)\qquad 5\sigma^2-29\tau^2 = \pm 24,$$

ayant la solution (1, 1).

Exemple II. L'équation

$$(3)\qquad u^2-442v^2 = \pm 441$$

du genre 4 est aussi semi-primitive, parce que la solution (47, 2) correspond à l'équation de LEGENDRE

$$(4) \qquad 13\sigma^2 - 34\tau^2 = -21,$$

satisfaite par (1, 1).

Exemple III. Le nombre

$$(5) \qquad 130 = 11^2 + 3^2 = 9^2 + 7^2$$

est la plus petite base de première espèce qui contienne trois facteurs premiers inégaux.

La première des décompositions (5) conduira aux deux équations primitives

$$(6) \qquad 23^2 - 130 \cdot 2^2 = 9, \quad 479^2 - 130 \cdot 42^2 = 121$$

qui correspondent aux équations de LEGENDRE

$$(7) \qquad 10\sigma^2 - 13\tau^2 = \pm 3, \quad 5\sigma^2 - 26\tau^2 = \pm 11,$$

ayant les solutions (1, 1) respectivement (7, 3).

Quant à la seconde décomposition (5), elle ne conduira qu'à la seule équation primitive

$$(8) \qquad 137^2 - 130 \cdot 12^2 = 49,$$

à laquelle correspond l'équation de LEGENDRE

$$(9) \qquad 2\sigma^2 - 65\tau^2 = \pm 7,$$

satisfaite par (6, 1).

L'équation primitive du genre 4, déterminée par les égalités

$$(10) \qquad 67^2 - 130 \cdot 8^2 = 163^2 - 180 \cdot 14^2 = 33^2$$

conduira à l'équation de LEGENDRE

$$(11) \qquad 2\sigma^2 - 65\tau^2 = \pm 33,$$

également du genre 4, car ses deux solutions (4, 1) et (7, 1) n'appartiennent pas au même couple de suites coordonnées.

Les nombres premiers

$$3 \quad 7 \quad 11 \quad 43$$

sont tous de la hauteur 2 par rapport à la base 130.

L'équation

$$u^2 - 130\, v^2 = \pm 129 \tag{12}$$

est résoluble et du genre 4, parce que 3 et 43 appartiennent à la même décomposition de 130.

Au contraire, aucun des nombres

$$21 \quad 33 \quad 77$$

n'est applicable comme paramètre de la base 130, parce que les deux nombres premiers, contenus dans chacun de ces nombres, appartiennent à des décompositions différentes de 130.

Mais l'équation

$$u^2 - 130\, v^2 = \pm 231 \tag{13}$$

est résoluble et du genre 8.

La dernière des quatre tables numériques jointes au présent Mémoire contient les solutions des équations de Lagrange et de Legendre qui se rattachent à la base 130.

CHAPITRE V

Sur l'opération du troisième ordre.

XX. Sur la multiplication des équations.

L'ensemble des équations de Lagrange

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta} \omega,$$

déterminées par les conditions

$$2 \leqq a \leqq 102, \quad 2 \leqq \omega \leqq 1000,$$

ne contient qu'une seule équation dont le genre ne soit pas une puissance de 2, savoir

$$u^2 - 37 v^2 = \pm 924.$$

La détermination du genre de cette équation exige donc, à ce point de vue, des recherches ultérieures sur la multiplication de plusieurs équations de Lagrange.

A cet effet, désignons par

$$(s_r, t_r), \quad r = 1, 2, 3, \ldots .$$

une solution d'une suite quelconque appartenant à l'équation

$$(1) \qquad s_r^2 - a t_r^2 = (-1)^{\delta_r} \omega_r,$$

il est évident que, dans la multiplication positive de ces équations, que nous désignons simplement par le symbole

$$(2) \qquad (s_1, t_1)\,(s_2, t_2)\,(s_3, t_3) \ldots ,$$

et qui est définie par les formules

$$(3) \quad (s_p s_q + a t_p t_q)^2 - a(s_p t_q + s_q t_p)^2 = (-1)^{\delta_p + \delta_q} \omega_p \omega_q,$$

nous pouvons permuter arbitrairement les facteurs de ce produit symbolique, et que l'on peut remplacer par exemple les deux facteurs (s_2, t_2) et (s_3, t_3) par leur produit, défini par la formule (3), de sorte que le produit (2) se présente aussi sous la forme

$$(4) \quad (s_1, t_1) \big((s_2, t_2)\ (s_3, t_3)\big)\ (s_4, t_4) \ldots$$

Posons ensuite pour abréger

$$S_1 = (+)\ (s_1, t_1)\ (s_2, t_2), \quad S_2 = (+)\ (s_1, t_1)\ (s_3, t_3)$$
$$T_1 = (-)\ (s_1, t_1)\ (s_2, t_2), \quad T_2 = (-)\ (s_1, t_1)\ (s_3, t_3),$$

nous avons à démontrer les identités

$$(5) \quad (+)\, S_1 T_2 = (+)\, S_2 T_1 = (+)\ (s_2, t_2)\ (s_3, t_3)$$
$$(6) \quad (-)\, S_1 T_2 = (-)\, S_2 T_1 = (-)\ (s_2, t_2)\ (s_3, t_3).$$

A cet effet, désignons par (s'_r, t'_r) une solution de la suite coordonnée à celle qui contient (s_r, t_r), nous aurons

$$T_1 = (+)\ (s'_1, t'_1)\ (s_2, t_2), \quad T_2 = (+)\ (s'_1, t'_1)\ (s_3, t_3),$$

ce qui donnera la multiplication positive

$$(+)\, S_1 T_2 = (s_1, t_1)\ (s_2, t_2)\ (s'_1, t'_1)\ (s_3, t_3);$$

permutons ensuite les deux premiers de ces facteurs, puis remarquons que la multiplication positive des deux suites coordonnées fait disparaître ces facteurs symboliques, de sorte que nous aurons finalement

$$(+)\, S_1 T_2 = (+)\ (s_2, t_2)\ (s_3, t_3)$$

savoir la première des formules (5).

Et l'on démontrera, par le même procédé, les autres formules en question, formules que l'on trouvera aussi

facilement par un calcul direct, en appliquant l'identité (3) et la définition analogue de la multiplication négative, savoir

$$(s_p s_q - a t_p t_q)^2 - a(s_p t_q - s_q t_p)^2 = (-1)^{\delta_p + \delta_q} \omega_p \omega_q.$$

Cela posé, nous partons des quatre nombres

$$(7) \qquad \omega_1 \quad \omega_2 \quad \omega_3 \quad \omega_4,$$

premiers entre eux deux à deux, et les six équations de la forme

$$(\alpha, \beta) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta} \omega_\alpha \omega_\beta,$$

où α et β sont deux quelconques des indices des nombres (7), il est évident que la multiplication des deux équations (α, β) et (γ, δ) conduira toujours à cette autre équation

$$(8) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\varepsilon} \omega_1 \omega_2 \omega_3 \omega_4.$$

Et nous avons à démontrer la proposition:

I. *Les six produits de la forme* $(\pm)\,(\alpha, \beta)\,(\gamma, \delta)$ *donnent précisément trois couples de suites coordonnées appartenant à l'équation* (8).

En effet, appliquons les identités (5) et (6), nous aurons, en appliquant des signes convenables dans les multiplications, des identités de la forme

$$(\alpha, \beta)\ (\alpha, \gamma) = (\beta, \gamma)$$
$$(\alpha, \gamma)\ (\gamma, \delta) = (\alpha, \delta),$$

ce qui donnera, toujours avec des signes convenables dans la multiplication,

$$(\alpha, \delta)\ (\beta, \gamma) = (\alpha, \beta)\ (\gamma, \delta),$$

et il est évident qu'il existe précisément trois identités de cette forme, de sorte que notre proposition est démontrée.

XXI. Sur la hauteur 3.

Désignons maintenant par

(1) $$\omega_1 \quad \omega_2 \quad \omega_3 \quad \omega_4$$

quatre nombres premiers impairs qui sont tous de la hauteur 3 par rapport à la base a.

Supposons ensuite résolubles les six équations de la forme

(α, β) $$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta_{\alpha, \beta}} \omega_\alpha \omega_\beta,$$

nous avons récemment démontré que ces équations sont du genre 2, et que les quatre équations de la forme

(α, β, γ) $$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta_{\alpha, \beta} + \delta_{\alpha, \gamma}} \omega_\alpha \omega_\beta \omega_\gamma$$

sont résolubles aussi et du genre 2.

Cela posé, nous avons ici à démontrer les propositions suivantes:

I. *Supposons résolubles les quatre équations (α, β, γ), les six équations (α, β) sont résolubles aussi.*

A cet effet, désignons pour abréger par les symboles

$$(\alpha^r) \quad (\alpha^r, \beta^s, \gamma^t, \ldots)$$

les équations qui correspondent aux paramètres

$$\omega_\alpha^r, \quad \omega_\alpha^r \omega_\beta^s \omega_\gamma^t \quad \ldots,$$

nous aurons des identités de la forme

$$(\pm)\ (\alpha^3)\ (\alpha, \beta, \gamma) = (\alpha^2, \beta, \gamma)$$
$$(\pm)\ (\beta^3)\ (\alpha^2, \beta^2, \gamma) = (\alpha^2, \beta^2, \gamma)$$
$$(\pm)\ (\alpha, \beta, \gamma)\ (\alpha^2, \beta^2, \gamma) = (\alpha, \gamma^2)$$
$$(\mp)\ (\alpha, \beta, \gamma)\ (\alpha^2, \beta^2, \gamma) = (\beta, \gamma^2),$$

où les signes sont à choisir convenablement dans toutes les multiplications en question, car aucun des paramètres ω_α^2 n'est applicable, parce que ω_α est de la hauteur 3.

Et l'on aura de même, avec un choix convenable du signe,

$$(\pm)\ (\gamma^3)\ (\alpha,\ \gamma^2) = (\alpha,\ \gamma),$$

de sorte que ces multiplications conduiront, des quatre équations (α, β, γ), aux six équations (α, β).

II. L'équation

$$u^2 - a v^2 = (-1)^\varepsilon\, \omega_1\, \omega_2\, \omega_3\, \omega_4 \tag{2}$$

est résoluble et du genre 6.

Il résulte, en vertu de la proposition I de l'article précédent, que l'équation (2) est résoluble et au moins du genre 6, car nous avons démontré l'existence de trois couples de suites coordonnées appartenant à cette équation.

Supposons ensuite que l'équation (2) admette encore une suite de solutions S, puis désignons par T et T' un des trois couples de suites coordonnées que nous venons de déterminer, nous aurons, en choisissant convenablement les signes,

$$(\pm)\ S\,T = (\alpha^2,\ \beta^2), \quad (\mp)\ S\,T = (\gamma^2,\ \delta^2),$$

ce qui donnera, toujours avec un choix convenable du signe,

$$(\pm)\ (S\,T)\,T' = (\alpha^2,\ \beta^2)\,T' = S,$$

de sorte que S peut être obtenue par une multiplication convenable de certaines équations (α, β), ce qui est impossible, parce que de telles multiplications conduiront seulement aux trois couples, déterminés par la proposition I de l'article précédent.

Remplaçons maintenant un des ω_δ par le nombre 4, posons par exemple

$$\omega_4 = 4,$$

puis supposons résolubles les trois équations

$$(\alpha) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta_\alpha} 4\,\omega_\alpha; \quad \alpha = 1, 2, 3,$$

les trois équations (α, β) sont résolubles aussi, et nous aurons, par le même procédé que dans le cas précédent, cette autre proposition:

III. L'équation

$$(3) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\varepsilon} 4\,\omega_1\,\omega_2\,\omega_3$$

est résoluble et du genre 6.

Enfin, supposons que 2 soit, par rapport à la base a, de la hauteur 3, savoir qu'une équation de la forme

$$(4) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\varphi}\, 32$$

soit résoluble, puis supposons que les trois équations

$$(5) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta_\alpha} 8\,\omega_\alpha; \quad \alpha = 1, 2, 3$$

soient résolubles aussi, les trois nombres premiers ω_α sont de la hauteur 3, par rapport à la base a, et nous aurons ici la proposition:

IV. L'équation

$$(6) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^{\varepsilon} 8\,\omega_1\,\omega_2\,\omega_3$$

est résoluble et du genre 6.

On voit du reste que cette dernière proposition est valable, pourvu que les équations (4) et (5) soient remplacées par celles-ci

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\varphi}\, 2^{3n-4}, \quad u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta_\alpha} 2^n,$$

où il faut supposer $n \geqq 3$.

Dans l'article qui suit, nous avons à éclaircir, par des exemples convenables, les développements précédents.

XXII. Exemples.

Les nombres premiers

$$3 \quad 7 \quad 11$$

sont de la hauteur 3 par rapport à la base 37, car on aura

$$(3,\,4)\ 5^2-37\cdot 1^2=-12,\quad (7,\,4)\ 3^2-37\cdot 1^2=-28,$$
$$(11,\,4)\ 9^2-37\cdot 1^2=44,$$

et le paramètre 4 est exclu.

Cela posé, nous aurons de même

$$(3,\,7)\ 4^2-37\cdot 1^2=-21,\quad (3,\,11)\ 2^2-37\cdot 1^2=-33,$$
$$(7,\,11)\ 15^2-37\cdot 2^2=77,$$

ce qui donnera les trois couples de suites coordonnées appartenant à l'équation

(1) $$u^2-37v^2=\pm 924,$$

savoir

$$\begin{array}{llll} I_1 & 1^2-37\cdot 5^2=-924 & I_2 & 179^2-37\cdot 29^2=924 \\ II_1 & 31^2-37\cdot 1^2=924 & II_2 & 149^2-37\cdot 25^2=-924 \\ III_1 & 43^2-37\cdot 5^2=924 & III_2 & 73^2-37\cdot 13^2=-924. \end{array}$$

Et l'on aura

$$(-)\ (4,\,11)\ (3,\,7)=I_1,\quad (+)\ (4,\,11)\ (3,\,7)=III_2$$
$$(-)\ (4,\,7)\ (3,\,11)=II_1,\quad (+)\ (4,\,7)\ (3,\,11)=III_1$$
$$(-)\ (4,\,3)\ (7,\,11)=I_1,\quad (+)\ (4,\,3)\ (7,\,11)=II_2.$$

On aura de même

$$(+)\ I_1\ II_1 \backsim 18^2-37\cdot 13^2=-7^2\cdot 11^2,$$
$$(-)\ I_1\ II_1 \backsim 1^2-37\cdot 1^2=-4\cdot 3^2,$$
$$(+)\ I_1\,III_1 \backsim 22^2-37\cdot 5^2=-3^2\cdot 7^2,$$
$$(-)\ I_1\,III_1 \backsim 21^2-37\cdot 5^2=-4\cdot 11^2,$$
$$(+)\ II_1\,III_1 \backsim 23^2-37\cdot 3^2=4\cdot 7^2,$$
$$(-)\ II_1\,III_1 \backsim 41^2-37\cdot 4^2=3^2\cdot 11^2.$$

Partons ensuite des équations

$$8^2-37\cdot 1^2 = 27,\quad 26^2-37\cdot 3^2 = 343,\quad 1^2-37\cdot 6^2 = -1331,$$

nous aurons, en multipliant les deux premières,

$$97^2-37\cdot 2^2 = 3^3\cdot 7^3,\quad 64^2-37\cdot 19^2 = -3^3\cdot 7^3,$$

multiplions ensuite ces deux équations par celle-ci

$$1^2-37\cdot 6^2 = -1331,$$

nous aurons les quatre solutions primitives de l'équation

$$u^2-37\,v^2 = \pm 231^3 \tag{2}$$

déterminées par les égalités

$$\mathrm{I}_1^3 \backsim 347^2-37\cdot 580^2 = -231^3,\ \mathrm{III}_1^3 \backsim 541^2-37\cdot 584^2 = -231^3$$
$$\mathrm{II}_1^3 \backsim 4154^2-37\cdot 265^2 = 231^3,\ 4282^2-37\cdot 403^2 = 231^3.$$

Les nombres premiers

2 11 13 29

sont de la hauteur 3 par rapport à la base 257, car on aura

$$13^2-257\cdot 1^2 = -88,\ 19^2-257\cdot 1^2 = 104,\ 5^2-257\cdot 1^2 = -232,$$

et 32 est le plus petit paramètre applicable pour 257.

De plus, on trouve

$$20^2-257\cdot 1^2 = 143,\ 24^2-257\cdot 1^2 = 319,\ 44^2-257\cdot 3^2 = -377,$$

ce qui détermine les trois solutions primitives de l'équation

$$u^2-257\,v^2 = \pm\,\omega,\quad \omega = 8\cdot 11\cdot 13\cdot 29 = 34316 \tag{3}$$

par les égalités

$$157^2-257\cdot 15^2 = -\,\omega,\quad 199^2-257\cdot 5^2 = \omega,$$
$$357^2-257\cdot 25^2 = -\,\omega.$$

Enfin, nous avons à étudier la base 79; les nombres premiers

$$3 \quad 5 \quad 7 \quad 13$$

sont de la hauteur 3, et nous aurons

$$8^2 - 79 \cdot 1^2 = -15, \quad 10^2 - 79 \cdot 1^2 = 21, \quad 26^2 - 79 \cdot 3^2 = -35$$
$$35^2 - 79 \cdot 4^2 = -39, \quad 12^2 - 79 \cdot 1^2 = 65, \quad 15^2 - 79 \cdot 2^2 = -91,$$

ce qui donnera

$$37^2 - 79 \cdot 4^2 = 105, \quad 11^2 - 79 \cdot 2^2 = -195$$
$$73^2 - 79 \cdot 8^2 = 273, \quad 16^2 - 79 \cdot 3^2 = -355,$$

de sorte que les trois solutions primitives de l'équation

$$(4) \qquad u^2 - 79 v^2 = 1365$$

se déterminent par les égalités

$$38^2 - 79 \cdot 1^2 = 1365, \quad 41^2 - 79 \cdot 2^2 = 1365, \quad 199^2 - 79 \cdot 22^2 = 1365.$$

CHAPITRE VI

Sur les sommes de deux carrés.

XXIII. Suppléments aux règles de Dirichlet.

Les seules bases dont l'espèce n'est pas évidente sont les nombres qui se présentent sous forme d'une somme de deux carrés, premiers entre eux, savoir

$$a = \alpha^2 + \beta^2, \tag{1}$$

où a est un nombre composé, car les nombres premiers de cette forme sont toujours des bases de première espèce.

Quant aux nombres composés, étudions tout d'abord les deux hypothèses

$$a = pq \tag{2}$$

$$a = 2pq, \tag{3}$$

où p et q sont des nombres premiers impairs et inégaux, de sorte que p et q sont nécessairement tous deux de la forme $4k+1$.

Il est évident que l'équation de Legendre

$$p\sigma^2 - q\tau^2 = \pm 1 \tag{4}$$

n'est jamais résoluble, à moins que p et q ne soient résidus quadratiques l'un de l'autre.

De même, le nombre (3) ne peut être une base de seconde espèce, à moins qu'une des trois équations de Legendre

(5) $2\sigma^2 - pq\tau^2 = \pm 1, \; p\sigma^2 - 2q\tau^2 = \pm 1, \; q\sigma^2 - 2p\tau^2 = \pm 1$

ne soit résoluble, ce qui exige respectivement

(6) $$\left(\frac{2}{p}\right) = \left(\frac{2}{q}\right) = 1, \quad \left(\frac{2}{p}\right) = 1, \quad \left(\frac{2}{q}\right) = 1.$$

Cela posé, nous avons démontré les règles de Lejeune Dirichlet en ce qui concerne les nombres pq et $2pq$ où p et q sont des nombres premiers de la forme $4k+1$, savoir:

1° $a = 2pq$ est une base de première espèce, pourvu que

(7) $$\left(\frac{p}{q}\right) = \left(\frac{q}{p}\right) = -1;$$

2° $a = pq$ est une base de première espèce, pourvu que

(8) $$\left(\frac{2}{p}\right) = \left(\frac{2}{q}\right) = -1.$$

Or, ces règles étant souvent insuffisantes pour la détermination de l'espèce du nombre (1), il faut les suppléer à l'aide de la théorie des équations de Lagrange et de Legendre.

Et l'on trouve immédiatement que le nombre (1) est une base de première espèce dans les cas suivants:

3° l'équation

(9) $$u^2 - av^2 = -4$$

est résoluble (règle de Cayley);

4° les deux équations

(10) $$u^2 - av^2 = p^n, \quad u^2 - av^2 = -p^n$$

où p est un nombre premier quelconque, sont simultanément résolubles;

5° les deux équations

(11) $$u^2 - av^2 = 4p^n, \quad u^2 - av^2 = -4p^n,$$

où p est un nombre premier impair, sont simultanément résolubles.

Pour obtenir d'autres règles de ce genre, désignons par p un nombre premier impair, mais quelconque du reste, puis supposons simultanément résolubles les deux équations

$$(12) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^\delta p^m, \quad u^2 - a v^2 = (-1)^\varepsilon p^n,$$

je dis que cette autre équation

$$(13) \qquad u^2 - a v^2 = (-1)^\varphi p^f,$$

où f désigne le plus grand commun diviseur de m et n, est résoluble aussi.

En effet, supposons $m \geqq n$, l'équation (13) est certainement résoluble, pourvu que m soit multiple de n. Soit donc

$$m = nq + r, \quad 0 < r < n,$$

il résulte, en vertu de (12) que cette autre équation

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta + q\varepsilon} p^r$$

est résoluble aussi, et ainsi de suite.

Cela posé, on voit immédiatement que a est une base de première espèce, dans les cas suivants:

6° $\varphi = 0$, tandis qu'au moins un des exposants δ et ε est impair;

7° $\varphi = 1$, tandis qu'au moins un des exposants δ et ε est impair.

A ces règles nous ajoutons la suivante, bien connue:

8° les nombres

$$(14) \qquad \alpha^2 + 1, \quad (2\alpha + 1)^2 + 4$$

sont toujours des bases de première espèce.

Quant aux équations de Legendre

$$(15)\qquad p\sigma^2 - q\tau^2 = (-1)^{\delta}\omega, \quad a = pq,$$

la base a est de première espèce dans les cas suivants:

9° les équations

$$(16)\qquad p\sigma^2 - q\tau^2 = r^n, \quad p\sigma^2 - q\tau^2 = -r^n,$$

où r est un nombre premier quelconque, sont simultanément résolubles;

10° les équations

$$(17)\qquad p\sigma^2 - q\tau^2 = 4r^n, \quad p\sigma^2 - q\tau^2 = -4r^n,$$

où r désigne un nombre premier impair, sont simultanément résolubles.

Étudions maintenant des cas, où la base a est de seconde espèce, ce qui a lieu dans les cas suivants:

11° $\qquad a = \alpha^2 \pm 2;$

12° $\qquad a = (2\alpha + 1)^2 - 4, \quad \alpha \geq 2;$

13° $\qquad a = \beta^2(\alpha^2\beta^2 + 1), \quad \beta = r^2 + s^2,$

où r et s sont premiers entre eux;

14° les équations de Lagrange et de Legendre

$$(18)\quad u^2 - av^2 = \pm r^n, \quad p\sigma^2 - q\tau^2 = \pm r^n; \quad a = pq,$$

où r est un nombre premier quelconque, sont simultanément résolubles;

15° une des équations

$$(19)\left\{\begin{array}{c} p\sigma^2 - q\tau^2 = \pm 1,\ p\sigma^2 - q\tau^2 = \pm 2,\ p\sigma^2 - q\tau^2 = \pm 4; \\ a = pq, \end{array}\right.$$

est résoluble.

Quant à la dernière de ces équations, supposons résoluble celle-ci

$$(20)\qquad u^2 - av^2 = -4$$

de sorte que a est une base de première espèce, puis désignons par (s_n, t_n) et (σ_n, τ_n) les éléments généraux des deux suites coordonnées, appartenant à (20), nous aurons

$$s_{2n} = \sigma_n^2 + (-1)^n 2, \quad \sigma_{2n-1} = s_n^2 - (-1)^n 2$$
$$s_{2n}^2 - a t_{2n}^2 = \sigma_{2n-1}^2 - a \tau_{2n-1}^2 = 4$$
$$s_{2n-1}^2 - a t_{2n-1}^2 = \sigma_{2n}^2 - a \tau_{2n}^2 = -4;$$

c'est-à-dire que la base a de l'équation (20) ne peut jamais admettre des équations primitives.

La règle 15° est bien connue.

XXIV. Sur les nombres $(10a \pm b)^2 + (10b \mp a)^2$.

Comme application des règles générales que nous venons de développer, dans l'article précédent, j'ai examiné les 23 nombres de la forme

$$101(a^2 + b^2) = (10a \pm b)^2 + (10b \mp a)^2$$

qui sont inférieurs à 10000, et j'ai trouvé que dix-sept de ces nombres sont des bases de première espèce, savoir

101 202 1010 1313 2626 2929 3434 4141 5050
5353 5858 6161 6565 7373 7474 8282 8989,

tandis que six seulement sont de seconde espèce, savoir

505 1717 2525 3737 8585 9797.

Remarquons tout d'abord qu'il existe sept résidus quadratiques de 101 parmi les nombres premiers $4k + 1$, inférieurs à 100, savoir

5 13 17 37 97,

il est évident que

202 2929 4141 5353 6161 7373 8989

sont des bases de première espèce.

De plus, les valeurs suivantes du symbole de Legendre

$$\left(\frac{2}{101}\right) = -1, \quad \left(\frac{2}{5}\right) = \left(\frac{2}{13}\right) = \left(\frac{2}{29}\right) = \left(\frac{2}{37}\right) = -1$$

montrent immédiatement que les nombres

$$1010 \quad 2626 \quad 5858 \quad 7474$$

sont des bases de première espèce.

Enfin, on aura

$$101 = 10^2 + 1, \quad 6565 = 81^2 + 4, \quad 8282 = 91^2 + 1,$$

nombres qui sont certainement des bases de première espèce.

Restent encore les trois bases

$$1313 \quad 3434 \quad 5050,$$

et nous aurons pour

$$1313: \quad 36^2 - 1313 \cdot 1^2 = -17, \quad 32^2 - 1313 \cdot 1^2 = -17^2$$
$$3434: \quad 59^2 - 3434 \cdot 1^2 = 47, \quad 35^2 - 3434 \cdot 1^2 = -47^2;$$

c'est-à-dire que ces deux nombres sont des bases de première espèce.

Quant à la dernière des bases susdites, savoir

$$5050 = 202 \cdot 5^2,$$

ou aura, pour la base 202,

$$A_1 = 3131, \quad B_1 = 221, \quad B_3 = 3 A_1^2 B_1 + 202 B_1^3 = 5 \beta_3,$$

ce qui donnera

$$A_3^2 - 5050 \beta_3^2 = -1,$$

donc 5050 est une base de première espèce.

Études maintenant les six bases de seconde espèce, nous aurons tout d'abord

$$2525 = 5^2 (10^2 + 1), \quad 9797 = 99^2 - 4,$$

de sorte que ces deux bases sont certainement de seconde espèce.

De plus, on aura, pour les quatres nombres qui restent encore:

$$505: \quad 5 \cdot 9^2 - 101 \cdot 2^2 = 1 \qquad 1717: \quad 17 \cdot 39^2 - 101 \cdot 16^2 = 1$$

$$3737: \quad 37 \cdot 38^2 - 101 \cdot 23^2 = -1$$

$$8585: \quad 85 \cdot 1^2 - 101 \cdot 1^2 = -2^4, \quad 67^2 - 8585 \cdot 1^2 = -2^{12},$$

et l'opération itérative du cinquième ordre conduira de la première de ces équations à cette autre

$$85\sigma^2 - 101\tau^2 = -2^{12},$$

donc 8585 est une base de seconde espèce.

TABLES NUMÉRIQUES

Table Première. La base 41 (32,5).

$$u^2 - 41\,v^2 = \pm\,\omega.$$

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
—5	6	1	8	7	1	—16	5	1
23	8	1	—25	4	1	31	20	3
32	3	1	—37	2	1	—40_1	1	1
40_2	9	1	—43	11	2	59	10	1
61	15	2	—64	31	5	73	27	4
80_1	11	1	—80_2	17	3	—83	9	2
103	12	1	—107	37	6	—113	16	3
—115_1	7	2	115_2	22	3	125	17	2
—127	23	4	128	13	1	131	34	5
—139	5	2	—155_1	3	2	155_2	14	1
160_1	23	3	—160_2	43	7	—163	1	2
—173	14	3	184_1	15	1	—184_2	29	5
185_1	29	4	185_2	53	8	197	19	2
—200_1	13	3	200_2	47	7	215_1	16	1
—215_2	21	4	—223	49	8	—241	28	5
248_1	17	1	—248_2	11	3	—251	35	6
256	25	3	—269	10	3	271	36	5
277	21	2	283	18	1	—295_1	19	4
295_2	48	7	—296_1	27	5	—296_2	55	9
305_1	31	4	—305_2	8	3	307	26	3
320_1	19	1	—320_2	7	3	—337	68	11

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
344_1	5	3	344_2	37	5	—349	26	5
—353	4	3	359	20	1	-365_1	2	3
365_2	23	2	—367	17	4	-368_1	1	3
368_2	73	11	373	43	6	—379	61	10
389	67	10	400_1	21	1	400_2	61	9
401	55	8	—409	40	7	415_1	28	3
-415_2	47	8	419	38	5	—431	15	4
433	31	4	443	22	1	—449	24	5
461	25	2	467	86	13	472_1	29	3
-472_2	67	11	—487	13	4	488_1	23	1
-488_2	39	7	491	50	7	-496_1	23	5
496_2	39	5	—512	53	9	-515_1	31	6
515_2	74	11	523	62	9	—529	80	13
535_1	24	1	-535_2	11	4	—541	22	5
565_1	27	2	-565_2	38	7	569	35	4
-575_1	9	4	-575_2	73	12	584_1	25	1
-584_2	21	5	592_1	31	3	592_2	51	7
—599	45	8	—607	7	4	613	93	14
—617	52	9	—619	59	10	625	57	8
—631	5	4	635_1	26	1	-635_2	29	6
-640_1	37	7	640_2	87	13	—647	3	4
655_1	1	4	655_2	32	3	661	69	10
-664_1	19	5	664_2	75	11	677	29	2
688_1	27	1	-688_2	79	13	695_1	52	7
-695_2	99	16	—701	18	5	713_1	37	4
-713_2	36	7	733	47	6	-736_1	17	5
-736_2	65	11	739	42	5	743	28	1
—761	92	15	—769	16	5	-775_1	43	8
775_2	64	9	787	34	3	797	31	2
800_1	29	1	800_2	53	7	—811	85	14
815_1	76	11	815_2	88	13	—821	50	9

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
824_1	43	5	-824_2	105	17	-829	14	5
-851_1	25	6	-851_2	57	10	-853	34	7
856_1	35	3	-856_2	13	5	857	59	8
859	30	1	-863	71	12	865_1	39	4
-865_2	64	11	877	119	18	-881	12	5
-904_1	11	5	904_2	65	9	907	54	7
911	44	5	-920_1	33	7	-920_2	49	9
920_3	31	1	920_4	113	17	925_1	33	2
925_2	49	6	941	71	10	-944_1	9	5
-944_2	91	15	-947	23	6	953	107	16
-961	8	5	-976_1	7	5	-976_2	101	15
983	32	1	-985_1	32	7	985_2	83	12
989_1	6	5	989_2	95	14	-992_1	63	11
992_2	89	13	1000_1	37	3	-1000_2	77	13

Table II. La base **30** (11,2).

$$u^2 - 30\,v^2 = (-1)^{\delta}\omega.$$

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
19	7	1	-29	1	1	49	13	2
-71	7	2	91_1	19	3	91_2	11	1
-101	13	3	-119_1	1	2	-119_2	19	4
139	13	1	-149	11	3	169	17	2
-191	17	4	211	31	5	-221_1	7	3
-221_2	23	5	-239	29	6	241	19	2
259_1	17	1	259_2	23	3	-269	1	3
289	37	6	-311	13	4	331	19	1
-359	11	4	361	29	4	379	43	7
-389	19	5	409	23	2	-431	7	4
-461	17	5	-479	1	4	481_1	31	4

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
481_2	49	8	499	23	1	—509	31	7
—551_1	23	6	—551_2	37	8	571	29	3
—581_1	13	5	—581_2	43	9	—599	49	10
601	41	6	619	37	5	—629_1	11	5
—629_2	29	7	691	31	3	—701	7	5
—719	19	6	721_1	29	2	721_2	61	10
739	47	7	—749_1	1	5	—749_2	41	9
769	43	6	—791_1	17	6	—791_2	47	10
811	29	1	—821	53	11	—839	59	12
841	31	2	859	67	11	889_1	37	4
889_2	53	8	—911	13	6	931_1	31	1
931_2	41	5	—941	23	7	—959_1	11	6
—959_2	31	8						

Les équations principales $5\alpha^2 - 6\beta^2 = (-1)^{\delta}\omega$.

$\pm\omega$	α	β	$\pm\omega$	α	β	$\pm\omega$	α	β
—1	1	1	—19	1	2	29	5	4
—49	1	3	71	5	3	—91_1	1	4
—91_2	5	6	101	5	2	119_1	11	9
119_2	5	1	—139	7	8	149	7	4
—169	5	7	191	7	3	—211	1	6
221_1	11	8	221_2	7	2	239	7	1
—241	7	9	—259_1	11	12	—259_2	5	8
269	17	14	—289	1	7	311	11	7
—331	13	14	359	13	9	—361	5	9
—379	1	8	389	11	6	—409	11	13
431	17	13	461	13	8	479	23	19
—481_1	7	11	—481_2	1	9	—499	17	18
509	11	4	551_1	13	7	551_2	11	3
—571	11	14	581_1	17	12	581_2	11	2
599	11	1	—601	5	11	—619	7	12

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
629_1	19	14	629_2	13	6	—691	13	16
701	23	18	719	17	11	—721_1	17	19
—721_2	1	11	—739	5	12	749_1	29	24
749_2	13	4	—769	7	13	791_1	19	13
791_2	13	3	—811	23	24	821	13	2
839	13	1	—841	19	21	—859	1	12
—889_1	13	17	—889_2	5	13	911	23	17
—931_1	25	26	—931_2	11	16	941	19	12
959_1	25	19	959_2	17	9			

Les équations simultanées

$$2s^2 - 15t^2 = 3\sigma^2 - 10\tau^2 = (-1)^\delta \omega.$$

$\pm\omega$	s	t	σ	τ	$\pm\omega$	s	t	σ	τ	$\pm\omega$	s	t	σ	τ
—7	2	1	1	1	—13	1	1	3	2	17	4	1	3	1
—37	7	3	1	2	83	7	1	9	4	—103	4	3	7	5
107	11	3	7	2	113	8	1	11	5	—127	2	3	11	7
—133_1	1	3	13	8	—133_2	11	5	17	10	137	16	5	7	1
—157	8	5	1	4	203_1	13	3	9	2	203_2	17	5	11	4
—223	16	7	3	5	227	11	1	17	8	233	22	7	9	1
—247_1	8	5	1	5	—247_2	17	9	9	7	257	14	3	13	5
—277	7	5	11	8	323_1	13	1	11	2	323_2	23	7	21	10
—343	4	5	17	11	347	19	5	13	4	353	28	9	11	1
—367	2	5	21	13	—373	1	5	23	14	377_1	14	1	17	7
377_2	16	3	23	11	—397	13	7	9	8	443	17	3	19	8
—463	26	11	3	7	467	29	9	13	2	—487	32	13	1	7
—493_1	11	7	7	8	—493_2	19	9	13	10	497_1	16	1	13	1
497_2	44	15	27	13	563	17	1	29	14	587	19	3	23	10
593	22	5	19	7	—607	8	7	19	13	—613	31	13	3	8
617	26	7	17	5	—637_1	17	9	11	10	—637_2	43	17	1	8
683	23	5	21	8	—703_1	4	7	27	17	—703_2	16	9	13	11

$\pm\omega$	s	t	σ	τ	$\pm\omega$	s	t	σ	τ	$\pm\omega$	s	t	σ	τ
707_1	19	1	33	16	707_2	31	9	17	4	—727	2	7	31	19
—757	23	11	9	10	—823	14	9	17	13	827	41	13	17	2
833_1	22	3	29	13	833_2	32	9	19	5	—853	29	13	7	10
857	46	15	17	1	—877	13	9	19	13	923_1	37	11	19	4
923_2	23	3	31	14	947	29	7	23	8	953	22	1	39	19
—967	28	13	9	11	-973_1	11	9	3	10	-973_2	41	17	23	16
977	26	5	27	11	—997	47	19	1	10					

Table III. La base 51 (50,7).

$$u^2 - 51\,v^2 = (-1)^{\delta}\,\omega.$$

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
—2	7	1	13	8	1	25	22	3
—26	5	1	-35_1	4	1	-35_2	13	2
—47	2	1	49	10	1	—50	1	1
—59	20	3	70_1	11	1	70_2	23	3
—83	11	2	94	37	5	—98	19	3
118	13	1	145_1	14	1	145_2	31	4
-155_1	7	2	-155_2	41	6	157	19	2
166	25	3	169	38	5	—179	5	2
—191	25	4	-203_1	1	2	-203_2	16	3
205_1	16	1	205_2	52	7	217_1	26	3
217_2	59	8	229	73	10	—239	55	8
—251	32	5	—263	14	3	-287_1	23	4
-287_2	62	9	-290_1	13	3	-290_2	47	7
310_1	19	1	310_2	53	7	—314	31	5
325_1	23	2	325_2	28	3	—338	11	3
349	20	1	358	67	9	—359	10	3
373	47	6	382	29	3	—383	46	7

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
-395_1	8	3	-395_2	76	11	406_1	41	5
406_2	95	13	409	35	4	-410_1	7	3
-410_2	61	9	421	25	2	433	22	1
-434_1	5	3	-434_2	29	5	-443	4	3
-455_1	2	3	-455_2	19	4	-455_3	83	12
-455_4	134	19	457	61	8	-458	1	3
-467	37	6	478	13	1	-491	28	5
502	31	3	526	55	7	553_1	37	4
553_2	82	11	-563	44	7	565_1	32	3
565_2	49	6	574_1	25	1	574_2	43	5
577	89	12	-587	97	14	-599	26	5
-611_1	35	6	-611_2	67	10	613	103	14
625	26	1	637_1	29	2	637_2	124	17
-647	13	4	-650_1	43	7	-650_2	59	9
-659	104	15	661	44	5	-695_1	11	4
-695_2	74	11	-698	89	13	718	83	11
733	28	1	-746	23	5	757	31	2
766	35	3	-767	7	4	769	70	9
790_1	29	1	790_2	97	13	-791_1	5	4
-791_2	22	5	-815_1	1	4	-815_2	118	17
-818	41	7	829	77	10	841	46	5
-842	73	11	-863	49	8	865_1	58	7
865_2	41	4	-866	103	15	-875_1	31	6
-875_2	88	13	886	125	17	-899_1	40	7
-899_2	125	18	910_1	37	3	910_2	31	1
-914	19	5	934	47	5	937	91	12
961	65	8	-971	95	14	973_1	32	1
973_2	53	6	982	59	7	985_1	38	3
985_2	98	13	-995_1	29	6	-995_2	56	9

Les équations simultanées

$$3s^2 - 17t^2 = \pm\omega\,, \quad 3\sigma^2 - 17\tau^2 = \mp 2\omega.$$

$\pm\omega$	s	t	σ	τ	$\pm\omega$	s	t	σ	τ	$\pm\omega$	s	t	σ	τ
—5	2	1	3	1	7	5	2	1	1	—29	9	4	5	1
31	4	1	11	5	—41	3	2	13	5	—65_1	1	2	27	11
—65_2	16	7	7	1	79	7	2	15	7	91_1	6	1	25	11
91_2	11	4	9	5	—113	23	10	9	1	—125	7	4	19	7
139	18	7	7	5	163	14	5	13	7	—173	30	13	11	1
175_1	8	1	39	17	175_2	9	2	29	13	—197	5	4	33	13
199	32	13	3	5	211	39	16	1	5	—233	8	5	29	11
235_1	13	4	23	11	235_2	21	8	11	7	—245_1	3	4	47	19
—245_2	37	16	13	1	—269	1	4	61	25	283	10	1	53	23
295_1	11	2	43	19	295_2	28	11	9	7	—317	6	5	43	17
—329_1	24	11	19	5	—329_2	44	19	15	1	343	16	5	27	13
367	20	7	21	11	—377_1	4	5	57	23	—377_2	21	10	23	7
379	42	17	5	7	—401	12	7	35	13	403	15	4	37	17
—413_1	2	5	71	29	—413_2	15	8	31	11	415_1	12	1	67	29
415_2	56	23	1	7	439	13	2	57	25	—449	31	14	21	5
487	27	10	19	11	499	23	8	25	13	—521	28	13	25	7
—533_1	10	7	49	19	—533_2	58	25	19	1	547	18	5	41	19
571	14	1	81	35	—581_1	13	8	45	17	—581_2	38	17	23	5
607	15	2	71	31	—617	19	10	37	13	619	22	7	35	17
—641	8	7	63	25	643	30	11	23	13	—653	65	28	21	1
—677	35	16	27	7	691	41	16	15	11	—725_1	6	7	77	31
—725_2	11	8	59	23	751	16	1	95	41	775_1	37	14	21	13
775_2	48	19	13	11	—785_1	4	7	91	37	—785_2	72	31	23	1
787	25	8	39	19	—809	29	14	35	11	811	19	4	65	29
—821	2	7	105	43	823	29	10	33	17	—845_1	9	8	73	29
—845_2	42	19	29	7	—857	20	11	47	17	—881	52	23	27	5
895	24	7	49	23	895_2	44	17	19	13	907	62	25	9	11
—921	79	34	25	1	—941	7	8	87	35	955_1	18	1	109	47
955_2	69	28	7	11	991	76	31	5	11					

Table IV. La base 130 (57,5).

$$u^2 - 130\,v^2 = \pm\,\omega.$$

$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v	$\pm\omega$	u	v
-9	11	1	-49	9	1	-79	21	2
-81	7	1	-121	3	1	-129_1	1	1
-129_2	47	4	159_1	17	1	-159_2	19	2
-191	67	6	199	37	3	209_1	27	2
-209_2	31	3	-231_1	17	2	231_2	59	5
-231_3	43	4	231_4	19	1	311	21	1
-321_1	19	2	321_2	49	4	361	71	6
-329_1	29	3	329_2	93	8	399_1	23	1
-399_2	11	2	-399_3	41	4	-399_4	89	8
-439	9	2	441	31	2	-441_2	53	5
-471_1	7	2	471_2	61	5	-511_1	3	2
511_2	41	3	-519_1	1	2	519_2	83	7
521	51	4	569	33	2	599	27	1
-601	123	11	-641	23	8	-649_1	51	5
649_2	73	6	679_1	43	3	-679_2	111	10
711_1	29	1	-711_2	33	4	719	63	5
729	53	4	-751	87	8	-809	19	3
831_1	31	1	831_2	151	13	-849_1	49	5
849_2	37	2	-881	17	3	911	129	11
919	107	9	959_1	33	1	-959_2	61	6
-991	33	4						

$$2\,\sigma^2 - 65\,\tau^2 = \pm\,\omega.$$

$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ
7	6	1	-33_1	4	1	33_2	7	1
-47	3	1	-57_1	2	1	-57_2	28	5
-63_1	1	1	63_2	8	1	-73	16	3
97	9	1	137	19	3	-167	27	5
177_1	11	1	177_2	41	7	-193	14	3

$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ
223	12	1	297_1	31	5	-297_2	38	7
327_1	14	1	327_2	64	11	-343	11	3
-353	53	9	383	22	3	423_1	32	5
-423_2	61	11	447_1	16	1	-447_2	37	7
-457	8	3	-463	49	9	473_1	23	3
-473_2	24	5	-487	7	3	513_1	17	1
513_2	43	7	-553_1	4	3	553_2	33	5
-567_1	23	5	567_2	76	13	-577	2	3
-583_1	1	3	-583_2	18	1	-593	36	7
-617	72	13	657_1	19	1	-657_2	22	5
687_1	34	5	687_2	44	7	-743	21	5
-847_1	47	9	-847_2	83	15	863	88	15
873_1	34	7	873_2	77	13	-903_1	19	5
-903_2	59	11	-903_3	71	13	903_4	22	1
967	36	5	977	18	5	983	28	3
993_1	23	1	-993_2	106	19			

$$5\sigma^2 - 26\tau^2 = \pm\omega.$$

$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ
11	7	3	19	3	1	-21_1	1	1
21_2	5	2	-59	3	2	-99_1	1	2
99_2	5	1	-109	5	3	141_1	7	2
141_2	19	8	-149	15	7	-171_1	7	4
171_2	17	7	189_1	11	4	-189_2	23	13
219_1	7	1	-219_2	17	8	-229	1	3
-291_1	5	4	-291_2	31	14	301_1	9	2
-301_2	19	9	-331	11	6	349	33	14
-371_1	3	4	371_2	11	3	379	9	1
-411_1	1	4	411_2	31	13	-421	47	21
461	29	12	499	27	11	501_1	11	2

$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ
-501_2	23	11	509	17	6	531_1	19	7
-531_2	35	16	-539_1	17	8	539_2	23	9
541	21	8	579_1	11	1	-579_2	49	22
-619	23	12	-661	17	9	-669_1	11	7
-669_2	13	17	-691	7	6	709	15	4
739	45	19	-749_1	27	13	-749_2	51	23
-811	5	6	821	43	18	-869_1	9	7
869_2	19	6	-931_1	1	6	-931_2	53	24
981_1	23	8	-981_2	41	19			

$$10\sigma^2 - 13\tau^2 = \pm\omega.$$

$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	σ	τ
-3	1	1	27	2	1	43	4	3
-53	10	9	77_1	3	1	-77_2	2	3
-107	1	3	133_1	5	3	-133_2	12	11
147_1	4	1	147_2	22	19	157	11	9
173	9	7	237_1	5	1	-237_2	14	13
243	20	17	-277	6	7	283	38	33
347	6	1	363_1	10	7	-363_2	16	13
373	7	3	-387_1	5	7	387_2	14	11
-413_1	8	9	413_2	27	23	-443	23	21
-467	37	33	477_1	7	1	-477_2	4	7
-517_1	18	17	517_2	25	21	523	8	3
-547	3	7	-563	7	9	-573_1	10	11
573_2	11	7	-597_1	2	7	597_2	23	19
627_1	8	1	-627_2	25	23	-627_3	1	7
-627_4	34	29	653	21	17	677	15	11
-693_1	20	19	-693_2	23	29	693_3	17	13
693_4	43	37	-757	12	13	-763_1	9	11
763_2	32	27	797	9	1	803_1	12	7

$\pm\omega$	σ	τ	$\pm\omega$	o	τ	$\pm\omega$	σ	τ
-803_2	5	9	883	10	3	-893_1	4	9
-893_2	22	21	907	14	9	-933_1	8	11
-933_2	34	31	963_1	28	23	963_2	50	43
987_1	10	1	987_2	16	11	-987_3	11	13
-987_4	41	37	-997	48	43			

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Avant-Propos 3

CHAPITRE PREMIER

Applications de l'opération générale.

I. Congruences fondamentales 8
II. Le paramètre est un nombre impair 11
III. Le paramètre est un nombre pair 15
IV. Sur le facteur $k = 2^n$ 17
V. Sur les bases $2^{2n} + 1$ 19

CHAPITRE II

Sur les nombres A_n et u_n.

VI. Résidus par rapport à la base 23
VII. Sur les bases de seconde espèce 26
VIII. Résolution d'une équation indéterminée 30

CHAPITRE III

Équations de Legendre.

IX. Propriété fondamentale des solutions 33
X. Suites fermées et suites coordonées 35
XI. Sur la multiplication des équations de Legendre 38
XII. Conditions de résolubilités 43
XIII. Applications de l'opération itérative 45
XIV. Sur la décomposition principale 48

CHAPITRE IV

Sur les hauteurs paires.

XV. Équations primitives 53
XVI. Bases de première espèce 59
XVII. Bases de seconde espèce 63
XVIII. Sur les bases $4p^4 + 1$ 65
XIX. Applications diverses 66

CHAPITRE V

Sur l'opération du troisième ordre.

Pages

XX. Sur la multiplication des équations 69
XXI. Sur la hauteur 3 72
XXII. Exemples 75

CHAPITRE VI

Sur les sommes de deux carrés.

XXIII. Suppléments aux règles de Dirichlet 78
XXIV. Sur les nombres $(10a \pm b)^2 + (10b \mp a)^2$ 82

TABLES NUMÉRIQUES

Table Première. La base 41 85
Table II. La base 30 87
Table III. La base 51 90
Table IV. La base 130 93

Forelagt paa Mødet den 14. December 1923.
Færdig fra Trykkeriet den 12. Juni 1924.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

3. BIND (KR. 13,75):

		Kr. Ø.
1.	THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2.	PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3.	WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4.	WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5.	JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6.	JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7	RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8.	MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9.	BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10.	NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11.	HANSEN, H. M. und JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12.	HEVESY, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13.	HEVESY, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14.	FOGH, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15.	FOGH, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75
16.	NIELSEN, NIELS: Sur la généralisation du problème de Fermat. 1921	0.80
17.	LARSEN, VALDEMAR: Bertrands Problem. 1921	1.25
18.	WEBER, SOPHUS: En Luftstrøms Indflydelse paa et Legemes Fordampningshastighed. 1921	0.60
19.	WEBER, SOPHUS: Psychrometrets Teori. 1921	0.50
20.	FAURHOLT, CARL: Über die Prozesse »$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$« und »$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$«. 1921	3.75

4. BIND (Kr. 13,20):

Kr. Ø.

1. Nielsen, Niels: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922 ... 5.75
2. Jacobsen, C. & Olsen, Johs.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922 ... 0.60
3. Nørlund, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922 ... 1.10
4. Brønsted, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921 ... 1.15
5. Pedersen, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922 ... 0.70
6. Prytz, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922 .. 0.75
7. Pedersen, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922 ... 2.15
8. Bøggild, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922 ... 1.40
9. Wiedemann, E. und Frank, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922 ... 0.75
10. Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922 ... 3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

Kr. Ø.

1. Nielsen, Niels: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923 ... 3.20
2. Kampé de Fériet, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923 ... 0.50
3. Hansen, H. M., Takamine, T., and Werner, Sven: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923 ... 2.25
4. Nielsen, Niels: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923 ... 3.00
5. Nielsen, Niels: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923 ... 2.25
6. Kloosterman, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923 ... 1.00
7. Nielsen, Niels: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923 ... 0.75
8. Hansen, H. M. and Werner, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923 ... 0.60
9. Gjaldbæk, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924 ... 0.60
10. Hartmann, Jul.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924 ... 1.25
11. Bjerrum, Niels, Unmack, Augusta und Zechmeister, László: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924 ... 1.10
12. Nielsen, Jakob: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924 ... 1.00

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 2.

ON THE EFFECT OF PERTURBING ELECTRIC FIELDS ON THE ZEEMAN EFFECT OF THE HYDROGEN SPECTRUM

BY

H. C. UREY

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

§ 1. Introduction.

According to the quantum theory of line spectra, the effect of a magnetic field on the fine structure of the hydrogen spectrum should be to split each fine structure component into an undisplaced component polarized parallel to the magnetic field and two components displaced equal distances on each side of the first and polarized perpendicular to the field so that three complex lines should appear having the same fine structure as the original line[1]. H. M. Hansen and Jacobsen[2] have made an investigation of the effect of a magnetic field on the 4686 line of the helium spark spectrum which has an origin analogous to the hydrogen spectrum and find that their experiments show an agreement with the theory for fields up to about 6000 Gauss. For larger fields they find that the distance between the two stronger components of the fine structure becomes less and especially that the shorter wave length component is shifted toward the red. Recently K. Försterling and G. Hansen have published the results[3] of similar experiments on the Zeemaneffect of the H_α and H_β lines of hydrogen which appear as narrow doublets and have also found that the two members of the doublet seem to move closer together

[1] Debye, Phys. Zs. **17**, 507, 1916; Sommerfeld, Phys. Zs. **17**, 491, 1916; Bohr, Quantum theory of line spectra, Part. II, p. 82, D. Kgl. Danske Videnskabs Selsk. Skrifter, naturvidensk. og mathem. Afd., 8. Række, IV, 1.

[2] H. M. Hansen and J. C. Jacobsen, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. math.-fys. Meddelelser III, 11.

[3] K. Försterling and G. Hansen, Zs. für Phys. **18**, 26, 1923.

as the intensity of the magnetic field is increased. At the highest field intensities used (about 10000 Gauss) the three doublets have merged into three broad lines each with a total width somewhat less than that of the original doublets. Both H. M. Hansen and Jacobsen, and Försterling and G. Hansen mention the possibility that these effects may not be due to the direct influence of the magnetic field on the atom and therefore at variance with the theoretical predictions but may be due to the action of small perturbing electric fields in the tube, caused by the change in the discharge due to the magnetic field[1].

In view of the great theoretical interest of this question this possibility will be investigated more closely in the present paper. In the first place we shall consider the possible effect of uniform constant electric fields of different intensities and directions acting on the atoms simultaneously with the magnetic field. To the problem of the origin of these fields and of the possible more complicated effects of the discharge on the spectrum we shall return after the calculations of the mentioned effect.

The effect of an electric field on the fine structure of a hydrogen line has been treated by Kramers[2]. His results apply directly also to the case where a magnetic field parallel to the electric field is present, since in this case we obtain a simple superposition of the perturbations due to each field separately. For our purpose it is necessary,

[1] K. Försterling and G. Hansen state that there was no visible change of the discharge when the magnetic field was turned on. Yet, as is evident from their photographs, the intensity of the light emitted in the presence of a magnetic field of 10000 Gauss is less than in the case of no magnetic field. This indicates a change in the character of the excitation even if it is not apparent to the eye.

[2] Kramers, Zs. für Phys. **3**, 199, 1920.

however, also to consider the simultaneous effect on the fine structure of an electric and a magnetic field, which make an angle with each other. If, as in our case the electric field is so small that it will only produce comparatively small changes in the fine structure, it will be sufficient to consider an electric field perpendicular to the magnetic field. In fact an electric field can always be resolved in a parallel and a transverse component and in the case under consideration the effects of these components will be simply superposed[1].

§ 2. Calculation of the influence of a transverse electric field on the stationary states of the hydrogen atom under the influence of a magnetic field of such intensity that the relativity and Zeeman effects are of the same order of magnitude.

The Hamiltonian function for this problem disregarding terms proportional to H^2 is[2]

$$mc^2\left[\left\{1+\frac{1}{m^2c^2}\left(p_r^2+\frac{p_\theta^2}{r^2}+\frac{p_\varphi^2}{r^2\sin^2\theta}\right)\right\}^{1/2}-1\right]-\frac{Ne^2}{r}+\frac{p_\varphi He}{2\pi mc}+Fer\sin\theta\cos\varphi$$

where Ne and $-e$ are nuclear and electronic charge respectively, and m the electronic mass, and r, θ and φ are the polar coordinates of the electron if the origin is taken at the nucleus and p_r, p_θ and p_φ are the conjugated momenta

[1] Epstein (Phys. Rev. **22**, 202, 1923) has announced that the problem of the hydrogen atom under the influence of crossed electric and magnetic fields can be solved by the method of perturbed systems, if the relativity effect is neglected. Recently Halpern (Zs. für Phys. **18**, 287, (1923) and O. Klein (Zs. für Phys. **22**, 109, 1923) have also treated this problem. It is obvious that we cannot use these solutions for our problem since we are primarily interested in the effect of magnetic and electric fields on the fine structure.

[2] A simple calculation shows that the energy term proportional to H^2 is of the order of magnitude $a^2e^2H^2/8mc^2$, where a is the semimajor axis of the ellipse, and is therefore quite negligible. (See Halpern, Zs. für Phys. **18**, 352, 1923).

and H and F are the magnetic and electric field strengths respectively. We shall use the following set of uniformizing variables (angle variables), adapted to the treatment of a perturbed Keplerian motion.

J = twice the absolute value of the energy divided by the frequency of revolution.

$2\pi w$ = mean anomaly multiplied by the frequency of revolution.

$P/2\pi$ = total angular momentum of the electron around the nucleus.

$2\pi\beta$ = angular distance between the line of nodes and the major axis.

$Q/2\pi$ = magnitude of the angular momentum of the electron about the polar axis.

$2\pi\gamma$ = angular distance between the meridian plane $\varphi = 0$ and the lines of nodes.

With these variables the energy function can be written in the form

$$E = E_0 + Fex, \qquad (1)$$

where E_0 is a function of J, P and Q only, given by the equation

$$E_0 = -\frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{J^2}\left[1+\left(\frac{\pi N e^2}{c}\right)^2\left(-\frac{3}{J^2}+\frac{4}{JP}\right)\right] \pm \frac{QHe}{4\pi mc}$$

and x represents the displacement of the electron in the direction of the electric field as a function of the J, P, Q, w, β and γ and is expressed by the simple formula

$$x = \sum D'_\tau \cos 2\pi(\tau w + \beta + \gamma) - \sum D''_\tau \cos 2\pi(\tau w - \beta + \gamma) \quad (2)$$

where the D'_τ and D''_τ are functions of the J, P and Q only[1].

[1] Kramers' Dissertation, Intensities of Spectral Lines pp. 16 and 28, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, naturvidensk. og mathem. Afd., 8. Række III, 3.

The motion of the electron in the unperturbed system for which $F = 0$ can be described as a motion in a Keplerian ellipse with frequency ω on which is superimposed a precession of the ellipse in its plane with frequency σ and of the plane about an axis parallel to the direction of the magnetic field with frequency ϱ. The frequencies ω, σ and ϱ are given by the equations

$$\omega = \frac{dw}{dt} = \frac{\partial E_0}{\partial J}, \quad \sigma = \frac{d\beta}{dt} = \frac{\partial E_0}{\partial P} \quad \text{and} \quad \varrho = \frac{dp}{dt} = \frac{\partial E_0}{\partial Q} = \pm \frac{He}{4\pi mc},$$

and σ and ϱ are very much smaller than ω. ϱ will be positive or negative depending on whether the angle between the magnetic field and the vector of the angular momentum of the electron about the nucleus is less or greater than a right angle. While in the unperturbed motion, the variables J, P and Q are constant and the variables w, β and γ increase uniformly with the time, this is no longer true, when the system is perturbed by the electric field. In this case the system can now be described by means of the variables J', P', Q', w', β' and γ', related to the former variables by the infinitesimal contact transformation[1] defined by the equations

$$J' = J + Fe\frac{\partial S}{\partial w}, \quad P' = P + Fe\frac{\partial S}{\partial \beta}, \quad Q' = Q + Fe\frac{\partial S}{\partial \gamma},$$

$$w' = w - Fe\frac{\partial S}{\partial J}, \quad \beta' = \beta - Fe\frac{\partial S}{\partial P}, \quad \gamma' = \gamma - Fe\frac{\partial S}{\partial Q},$$

where

$$S = \sum \frac{D'_\tau}{2\pi(\tau\omega + \sigma + \varrho)} \sin 2\pi(\tau w + \beta + \gamma) - \sum \frac{D''_\tau}{2\pi(\tau\omega - \sigma + \varrho)} \sin 2\pi(\tau w - \beta + \gamma).$$

[1] This was first used in BURGERS' Dissertation, Het Atoommodel van RUTHERFORD-BOHR, Haarlem 1918. For a complete review of the quantum theory of perturbed systems see BOHR, Zs. für Phys. **13**, 117, 1923.

Since σ and ϱ are very small in comparison with ω all terms of this series may be disregarded except those for which τ is zero. If the motion of the perturbed system is expressed in these new variables, the energy E becomes independent of the angular variables w', β', γ' if we disregard terms proportional to the square and higher powers of F and terms of the order of magnitude $F\frac{\sigma}{\omega}$ and $F\frac{\varrho}{\omega}$. With this approximation J', P' and Q' will be constant and w', β' and γ' increase uniformly with the time. The substitution of these variables in the expression for the displacement x gives

$$x = x_0 - Fe\left(\frac{\partial x}{\partial J}\frac{\partial S}{\partial w} + \frac{\partial x}{\partial P}\frac{\partial S}{\partial \beta} + \frac{\partial x}{\partial Q}\frac{\partial S}{\partial \gamma} - \frac{\partial x}{\partial w}\frac{\partial S}{\partial J} - \frac{\partial x}{\partial \beta}\frac{\partial S}{\partial P} - \frac{\partial x}{\partial \gamma}\frac{\partial S}{\partial Q}\right)$$

where x_0 is the function x (2) in which the new variables have been substituted for the old. The displacement $\bar{x}$ of the electrical centre of the perturbed atom relative to the nucleus is given by the mean value of x. Since $\bar{x}_0$ is zero, $\bar{x}$ is seen to be proportional to F, and by means of Ehrenfest's theorem on adiabatic invariance it is possible to calculate from this displacement the energy term proportional to F^2 in the expression for the energy in the stationary states of the perturbed atom (there occur no terms proportional to F). It is easily shown to be equal to the displacement $\bar{x}$ of the electrical centre multiplied by $Fe/2$.[1]

Since in this calculation we are interested only in the displacement of the electrical centre, we need only find those terms in the expression (3) for x, which do not involve β and γ. When the indicated calculations are performed using the relations

[1] See Kramers' Dissertation p. 78, loc. cit. See also Schrödinger, Zs. für Phys. **11**, 170, 1922; Kramers, Zs. für Phys. **13**, 312, 1923.

$$D'_0 = \frac{3}{4}\varkappa\frac{J}{P}(P+Q)\sqrt{J^2-P^2}$$

$$D''_0 = \frac{3}{4}\varkappa\frac{J}{P}(P-Q)\sqrt{J^2-P^2}$$

$$\varkappa = \frac{1}{4\pi^2 Ne^2 m}$$

and substituting for J', P' and Q' from the equations

$$J' = nh, \quad P' = kh, \quad Q' = jh,$$

where n, k and j are integral positive quantum numbers satisfying $n \geqq k \geqq j > o$, the energy expression is found to be

$$E = E_0 - \frac{9}{512}\frac{F^2h^3}{\pi^4N^2e^2m^2}\frac{n^2}{k^3}\left\{\frac{k+j}{(\sigma+\varrho)^2}\left[(2n^2k-3k^3-k^2j)\sigma+(n^2k-n^2j-2k^3)\varrho\right]+\frac{k-j}{(\sigma-\varrho)^2}\left[(2n^2k-3k^3+k^2j)\sigma-(n^2k+n^2j-2k^3)\varrho\right]\right\}, \tag{4}$$

where

$$E_0 = -\frac{2\pi^2N^2e^4m}{n^2h^2}\left\{1+\left(\frac{\pi Ne^2}{hc}\right)^2\left(-\frac{3}{n^2}+\frac{4}{nk}\right)\right\}+jh\varrho,$$

and ϱ has a positive or negative value depending on whether the vector of the electronic angular momentum about the nucleus makes an angle less or greater respectively than a right angle with the direction of the magnetic field.

Before concluding this paragraph we shall investigate a little more closely the special cases where the magnetic field is of such an intensity that in a certain stationary state $|\sigma|$ and $|\varrho|$ are exactly equal. Here we have an example of accidental degeneration of the perturbed system. In such a case the ordinary method cannot be used, since the expression (4) for the energy would be infinite, but the so-called BOHLIN's[1] method is applicable. BORN and HEISEN-

[1] K. BOHLIN, Über eine neue Annäherungsmethode in der Störungstheorie. Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar **14**, Afd. I, No. 5. Stockholm 1888. Compare POINCARÉ, Méthodes nouvelles de la mécanique céleste (Paris 1893), Vol. 2, Chap. 9.

berg[1] have shown how the quantum theory should be applied to such a case. The method can be briefly summarized. It is always possible in such cases to effect a canonical transformation of variables such that with the new uniformizing variables $J_1, J_2, \ldots J_f, w_1, w_2, \ldots w_f$ the frequency corresponding to one of the angle variables, say the w_f is zero, i. e. in the stationary state under consideration $\frac{d w_f}{dt} = 0$ in the unperturbed system. If the Hamiltonian function is given in the form

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \ldots,$$

where H_0 is a function of the J's and $\lambda H_1 + \ldots$, which is a function of the J's and w's, represents the perturbing potential, the energy in the corresponding stationary state of the perturbed system will be of the form

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \ldots,$$

where the additionally energy term λE_1 is secured by taking the mean value of λH_1 over all the w's except w_f. In the corresponding stationary state of the perturbed system w_f will have a stationary value $\overset{0}{w_f}$ which must be determined from the relation

$$\frac{\partial \overline{H}_1}{\partial w_f} = 0$$

and those roots of this equation give mechanically stable motions for which $\overline{H}_1 \Big/ \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2}$ is a minium.

For our problem we may use the Hamiltonian function (1) given above after making the canonical transformation defined by the equation

$$J = J, \quad \frac{P+Q}{2} = J_1, \quad \frac{-P+Q}{2} = J_2,$$

$$w = w, \quad \beta + \gamma = w_1, \quad -\beta + \gamma = w_2.$$

[1] M. Born and W. Heisenberg, Zs. für Phys. **14**, 44, 1923.

Then using the method outlined above we obtain for the case that $\sigma + \varrho = 0$

$$\lambda E_1 = \frac{3Fh^2}{16\pi^2 Nem} \frac{n}{k} \sqrt{n^2 - k^2}\,(k + j) \tag{4a}$$

and for $-\sigma + \varrho = 0$

$$\lambda E_1 = \frac{3Fh^2}{16\pi^2 Nem} \frac{n}{k} \sqrt{n^2 - k^2}\,(k - j) \tag{4b}$$

Thus for conditions such that accidental degeneration occurs in one of the stationary states of the unperturbed system consisting of the atom in the presence of the magnetic field alone, the energy of the stationary states of the perturbed atom contains a term proportional to the first power of F in contrast to the case when $|\sigma|$ and $|\varrho|$ are not equal. This is due to the circumstance that the atom remains so to speak in oriented positions in the electric field and thus permits the effects of the field to accumulate from one revolution to the next and thus to cause a change in the motion of another order of magnitude. However, the effect can occur for only a few values of the magnetic field and has no general interest for the discussion of the observations of H. M. Hansen and Jacobsen and of Försterling and G. Hansen.

§ 3. Influence of the perturbing electric fields on the Zeeman effect of the hydrogen lines.

We shall now proceed to discuss the theoretical effect of the electric field on the spectrum. The frequency of the emitted light will be given by the Bohr frequency condition

$$\nu = \frac{E' - E''}{h}$$

where E' and E'' represent the energies of the system in the initial and final state respectively. In the presence of

a homogeneous magnetic field alone, there will appear in the motion of the atom harmonic components of two types, linear components parallel to the field of frequencies $\tau\omega \pm \sigma$ and circular components perpendicular to the field of frequencies $\tau\omega \pm \sigma \pm \varrho$. From the correspondence principle it follows therefore that, while transitions are possible for which n changes by any number of units, the quantum number k can only increase or decrease by one unit, further that any component of the spectral lines which would appear in the absence of the magnetic field will be split up in three components, one for which j remains unaltered, and two for which j changes by ± 1 unit. The first is polarized parallel to the magnetic field, while the two latter are polarized perpendicular to this field. It has been shown in a general way by Bohr[1] that in the presence of an external electric field new vibrations occur in the motion of the electron whose frequencies are the sums and differences of the frequencies in the undisturbed motion and whose amplitudes are proportional to F and that therefore in accordance with the correspondence principle new transitions would occur giving lines with intensities proportional to F^2. A simple calculation shows that in the case of superimposed parallel electrical and magnetic fields the new frequencies $|\tau\omega|$ and $|\tau\omega \pm 2\sigma|$ occur in the motion parallel to the fields and $|\tau\omega \pm \varrho|$ and $|\tau\omega \pm 2\sigma \pm \varrho|$ in the motion perpendicular to the fields. We must expect therefore in accordance with the correspondence principle new p-components in which k remains unchanged or changes by 2 units and also new s-components in which k changes by 0 or ± 2. These calculations have been made

[1] Bohr, Quantum theory of line spectra, loc. cit. pp. 96—98.

by KRAMERS[1]. In the case of crossed electic and magnetic fields the new frequencies in the motions parallel to the magnetic field are $|\tau\omega \pm \varrho|$ and $|\tau\omega \pm 2\sigma \pm \varrho|$ and those perpendicular to the field $|\tau\omega \pm 2\varrho|$, $|\tau\omega \pm 2\sigma|$, $|\tau\omega \pm 2\sigma \pm 2\varrho|$ and $|\tau\omega|$. We therefore expect new p-components corresponding to changes of k by 0 or ± 2 and of j by ± 1 and new s-components corresponding to a change of k by 0 or ± 2 and of j by 0 or ± 2.

Fig. 1 illustrates these effects diagramatically. The first plot shows the components into which a hydrogen "line" is broken up by the presence of a pure magnetic field. In this we have represented the whole group of possible fine structure components by a single line. The s-components are displaced from the position of the line in the absence of the field by $\pm \varrho$ and the p-component has the position of the original line. The second plot shows the components produced by a strong magnetic field and a weak electric field parallel to it. The solid lines indicate the presence of the components present in the absence of the electric field and the dotted lines superimposed on these indicate the presence of new components corresponding to $k'-k''$ equal to 0 or ± 2 with intensities proportional to F^2. The general appearance of the LORENTZ triplet would be the same as in the absence of the electric field. The third plot shows the components in the presence of a strong magnetic field with a weak electric field perpendicular to it. The solid and dotted lines have the same meaning as in the second plot. The p-components in this case consist of a triplet, one member having the position of the original line and the other displaced from this position by $\pm \varrho$. The s-components consist of five

[1] KRAMERS' Dissertation, Ch. IV and VI.

lines one having the position of the original line and the others displaced from this position by $\pm \varrho$ and $\pm 2\varrho$.

In figure 2 are shown three theoretical plots of the fine structure of the s-components of H_α (displaced by the amount ϱ from the original line) in a magnetic field first without a superimposed electric field, second with a superimposed electric field of 200 Volt/cm parallel to the magnetic field and finally with an electric field of 600 Volts/cm perpendicular to a magnetic field of 10,000 Gauss. These plots are labelled unperturbed, parallel and transverse respectively. For H_α we have $n' = 3$ and $n'' = 2$. The values of the k's for the initial and final states are written above the unperturbed components and these are indicated below by $k'-k''$. The values of the j's for the initial and final states are written at the ends of the components appearing in the presence of the parallel fields and transverse fields. These are indicated below by $j'-j''$ and $(\pm) j'-j''$ respectively. In the parenthesis beside these numbers in the latter case is placed a plus or a minus sign to indicate whether ϱ has a positive or negative sign in equation (4) for the calculation of the component. The components of the fine structure which do not appear in the presence of a pure magnetic field are represented by dotted lines and all »new« components originating from these so-called »forbidden« components are also represented by dotted lines to indi-

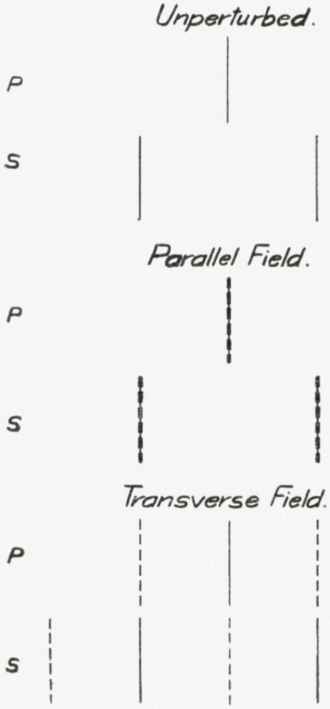


Fig. 1.

cate that their intensities are proportional to the square of the electric force while the intensities of the original components to a first approximation are independent of the field strength. The relative intensities of the components are roughly shown by the widths of the lines and are taken from KRAMERS' dissertation. In Fig. 3 are shown similarly the undisplaced p-components. The methods of representation is the same as for Fig. 2. For the calculations the formula[1]

$$E = E_0 - \frac{9}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^8 \frac{F^2 c^2}{N^6 e^{10} m^3} n^5 k \left(n^2 - 2k^2 + j^2\right)$$

has been used for the case of the parallel fields and formula (4) for the case of the transverse fields. For an electric field which makes an angle other than 0° or 90° with the magnetic field, the effects of its parallel and perpendicular components will be simply superimposed as mentioned above.

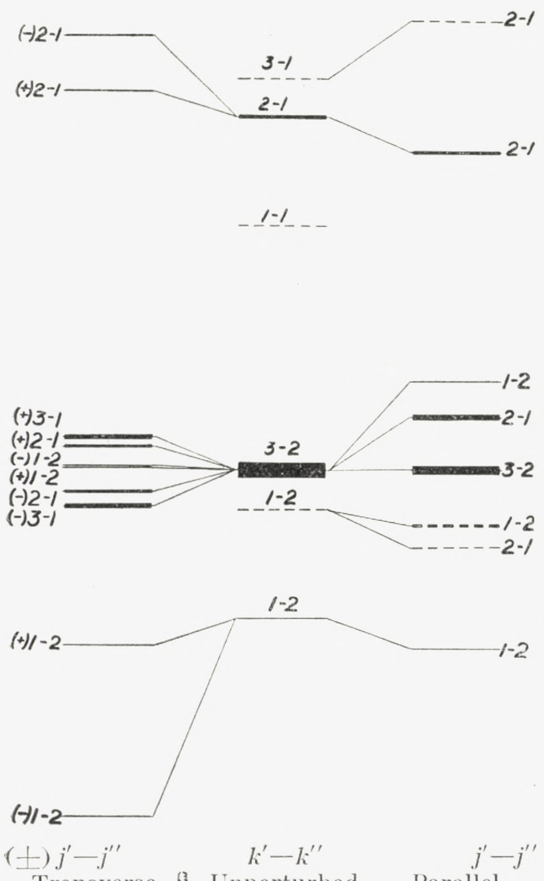
§ 4. Discussion of Experiments.

The experiments in the case of H_α are clearer than for any other line investigated. FÖRSTERLING and G. HANSEN state that the two components move together as the field is increased in a way that is approximately but not exactly symmetrical. The photograph which they reproduce, showing the effects of fields of 4000 and 10000 Gauss respectively on the *p*-component of H_α, indicates that the stronger component under a field of 4000 Gauss has very nearly the same position as without the field and that the weaker component has shifted toward the stronger component under the influence of the field. The components have quite merged, however, under 10000 Gauss and both components have moved from their original position. Moreover the intensity has become very much less indicating that some change

[1] KRAMERS, Zs. für Phys. **3**, 214, 1920.

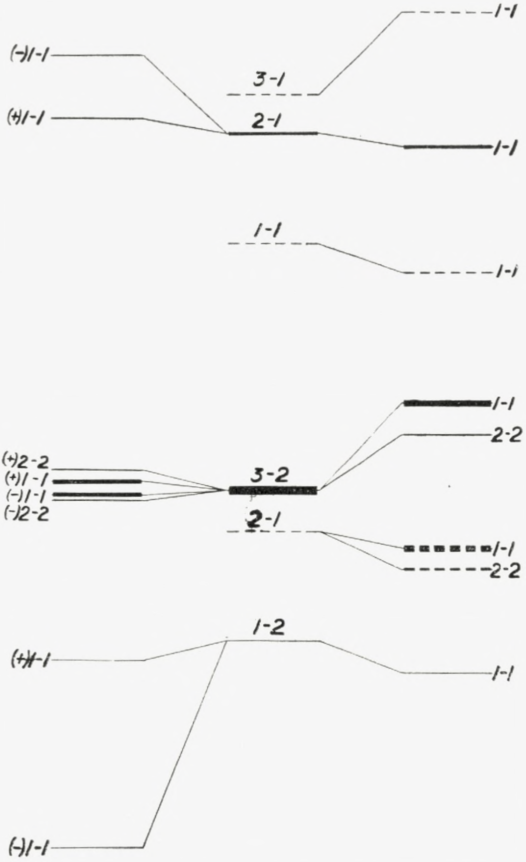
has taken place in the character of the excitation. These authors state that the effect on the *s*-component is quite similar to the effect on the *p*-component.

As is evident from the figure the effect of a transverse electric field would be very small compared with that due to a parallel field of the same intensity for magnetic fields of the order 10000 Gauss. Therefore if the effects of the change in the discharge (which originate from the presence of neutral or charged atoms or of electrons) can be actually found from comparison with the effects on the atoms of uniform fields with directions distributed at random the changes in the spectrum due to the transverse component may be neglected in comparison with the changes due to the parallel component. Apart from a random distribution of perturbing fields due to the presence of ions or electrons in the discharge, directed uniform fields may be expected for two reasons. On one hand we may expect an increase of the electric forces in the discharge parallel to



Transverse ℌ Unperturbed Parallel
H_α 3—2 *s*-Components
Fig. 2.

the current. With the experimental arrangement used this means a perturbing electric force parallel to the magnetic force. On the other hand a transverse electric force may arise from the motion of the radiating atoms in the magnetic field. In fact, if these do not move strictly parallel to the magnetic force, the motion of the charged particles in the atom will on account of the LORENTZ force be affected in a similar way as if the atom was placed in a uniform electric field[1]. A simple calculation shows, however, that it would be neccessary for the atoms to be moving with a velocity component perpendicular to the magnetic field corresponding to the fall of a hydrogen ion through ten volts in order to be acted on by LORENTZ force of two electrostatic units and thus to produce the effect shown in the figures. It seems quite improbable that many atoms could be moving with transverse velocities this large. Moreover no p-components



(±) j'—j'' k'—k'' j'—j''
Transverse Unperturbed Parallel
H_α 3—2 p-Components
Fig. 3.

[1] Comp. W. Wien, Ber. d. Berlin. Akad. d Wiss. **48**, 70, 1914.

are observed in which j changes by ± 1 and no s-components in which j changes by 0 or ± 2, as would be expected in the presence of a relatively strong transverse field (comp. Fig. 1). Therefore we can definitely conclude that the observed effects are not due to transverse fields. The observed effect on the p-component at 4000 Gauss on the other hand might be ascribed to the effect of the components of the perturbing electric field parallel to the magnetic field and this same assumption might explain the effect on the s-components as well. But it seems impossible to explain the observed anomalous effect of larger magnetic fields satisfactorily in this way. If the observations are not essentially influenced by experimental errors due to the difficulties of separating lines which are so near each other, it appears then that the cause for the anomalies observed must be the irregular and varying fields present at encounters and that their effects are not similar to those of homogeneous fields. It may be noted that in the well known broadening of spectral lines due to pressure we meet with a similar problem. As pointed out by Stark[1] this broadening shows a general resemblance with the effect of homegeneous electric fields on these spectra. The attempts to account for the effect quantitatively[2] have proved, however, that in many cases the obervations can be explained only by assuming a particular effect of encounters essentially different from that of homogeneous fields[3].

Another effect which perhaps shows still greater similarity to our case has been observed by H. M. Hansen, T. Takamine and S. Werner in their work on the effect of

[1] Compare J. Stark and H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**, 1040, 1914.

[2] J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919.

[3] J. Franck, Festschrift der Kaiser Wilhelm Gesellschaft zu ihrem zehnjährigen Jubiläum, pp. 77—81, 1921.

magnetic and electric fields on the mercury spectrum [1]. Thus the line $1S - 2p_1$ (2270 Å) which does not appear in the spectrum of the undisturbed atom, could not be excited in a homogeneous electric field and appeared only as a weak line in the presence of a magnetic field parallel to the direction of the discharge. It was excited quite strongly, however, in a condensed discharge or in a transverse magnetic field. These authors conclude that the line would not be produced in appreciable intensities in homogeneous electric or magnetic fields as is also to be expected from the theory but that the magnetic field modified the discharge in such a way that the conditions were similar to those found in the condensed discharge where the effect of these varying and irregular fields at encounters is greatest. Although unfortunately the present state of the spectral theory does not permit us to describe in detail the effect of these varying fields, it seems quite probable that the observed effect of large magnetic fields on the fine structure of the hydrogen and helium lines is due to the modifying influence of the magnetic field on the discharge rather than to a direct effect of the magnetic field itself.

In conclusion the author wishes to express his best thanks and indebtedness to Dr. H. A. Kramers for his interest and advice during this work.

[1] D. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Math.-fysiske Meddelelser V, 3, 1923.

Færdig fra Trykkeriet d. 19. Juni 1924.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematatisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 3.

ON THE LABRADORIZATION OF THE FELDSPARS

BY

O. B. BØGGILD

WITH ONE PLATE

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

Pris: Kr. 3,00.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 3.

ON THE LABRADORIZATION OF THE FELDSPARS

BY

O. B. BØGGILD

WITH ONE PLATE

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

The peculiar property of some varieties of feldspar which is here called labradorization, and which consists in a peculiar reflection of the light from certain planes in the interior of the substance has been well known from the oldest times and has been the object of many investigations. What has been stated, however, about the position of the reflecting planes, especially in the plagioclases, is very little, and I have tried in the present paper to bring full light about that question. The whole phenomenon is still rather enigmatic and it embraces many points of which it is quite impossible to give any explanation, but I hope, however, that my investigations will bring forth some point of interest.

For the phenomenon I have found no proper term in the English literature. In the mineralogy of Dana, for example, are used such different terms as "satin-like luster or schiller", "reflections", "play of colors", "pearly opalescence", "iridescence" and "change of colors", and no one of these can be said to be specially characteristic of the phenomenon in question as all of them are commonly used to signify quite differing properties. As the phenomenon itself is, in all essential respects, of a rather uniform character it ought to have a special name, and I therefore propose to use the name "labradorization" for the property which may be defined in the following manner:

Labradorization is the peculiar reflection of the light from submicroscopical planes orientated in one direction (rarely in two directions); these planes have never such a position that they can be expressed by simple indices, and they are not directly visible under the microscope. A typical labradorization is not known from other minerals than the feldspar, with the exception, perhaps, of the gedrite which will be mentioned later on. As will be seen in the following, only the labradorizing plagioclases possess the abovenamed qualities to a full degree while the orthoclases are in some respects diverging.

Totally different from labradorization is the phenomenon which is called aventurization and which has recently been exactly described by Andersen[1]. It is characteristic of aventurization that the reflection is caused by distinctly bounded and easily visible particles which are orientated after different planes which can be referred to faces with rather simple symbols although in most cases they play a very insignificant role in the outer termination of the crystals.

As material for the examination I have had representatives from a very large number of occurrences. The museum of Copenhagen especially possesses many rare Greenlandic occurrences, and furthermore I have got many excellent specimens from the Museums in Washington, Kristiania, Stockholm and Helsingfors from which places we must expect beforehand to get the best representatives of most of the pegmatites of the Precambrian formation. To my colleagues from these museums I hereby express my most cordial thanks.

[1] Amer. Journ. Sci. 40, 1915, p. 351.

Methods of Examination.

For the methods formerly used the reader is referred to the papers cited later on. Where the labradorization can be observed through a natural cleavage face, as is the case in most plagioclases, this face has been used in the manner described by Reusch and Andersen, and I do not find it necessary to repeat the method here. In those instances where that is not the case, the former observers have gone different ways; sometimes they have used a ground and polished face of an exactly determined position in the symmetrical zone of the orthoclase, and sometimes the reflexion has been measured in such a manner that the light passes in through one face and out through another opposite to the former (dioptric schiller, Viola). As for the orthoclase the position of the reflecting lamellae has in many cases been determined not by observation of the reflected light but by measurement of the plane of parting in many cases connected with the labradorization of that mineral.

In my measurements I have mostly used quite another method. As the only cleavage face through which the labradorization can be observed in the common (catoptric) manner, is the face (010) of the plagioclases, and as this face, in most cases is of a rather imperfect nature, it is not very apt for exact measurements. It is necessary, of course, to use the cleavage faces for the orientation of the crystal on the goniometer, but the inaccuracy will be multiplied if the light is observed after having passed an uneven face twice. If the labradorizing lamellae form a rather large angle (20° or more) with the face (010), the measurement will in all cases be very inexact. Therefore I have only

made use of that face in such cases when it was especially well developed and when the said angle was rather small.

In all other cases I have ground a face at random, the only condition required being that it must form an angle of ca. 5—15° with the labradorizing plane. A too small angle will cause the reflection from the ground face and from the labradorizing lamellae to be visible at the same time, and hence the latter, which is the weaker of the two, will be difficult to observe. It is not necessary that the face be polished as we shall always get excellent reflections by placing a piece of glass by means of a small drop of canada balsam which fluid, having almost the same refraction as the crystal, will cause no measurable deviation of the light.

The crystal is, thereafter, placed on the two-circled goniometer and orientated in the common manner either with one of the faces as polar face or with both in the equatorial zone. For the perfect orientation it will almost in all cases be possible to find some trace of a prismatic cleavage. The position of the ground face and of the labradorization are determined, and the whole is drawn on the gnomonical projection as shown in figure 1 which represents an orthoclase where, for the sake of orientation, are drawn, also, the positions of the common faces of that mineral. The circle is the common fundamental one (45°). The point F represents the ground face and L the observed place of the labradorization.

For the determination of the actual position of the labradorizing lamellae we must know the aperture of the instrument, the angle between the collimator and the telescope. On my instrument this angle is always 60°, and if therefore we draw two points, R_I and R_{II}, lying on the meri-

dian of L and at a distance of 30° from that point, we shall get the directions of the rays of light outside the crystal. We thereafter draw the lines $R_I F$ and $R_{II} F$ and on these the two points r_I and r_{II} in such a manner that $\sin R_I F : \sin r_I F = \sin R_{II} F : \sin r_{II} F = \beta$, the points r_I and r_{II} will represent the directions of the rays in the crystal. The reflecting face must, consequently, be represented by the point l which we get by bisecting the angle between r_I and r_{II}. If we want to obtain the position of the point l with absolute exactness, it will be necessary to perform the whole operation by calculation

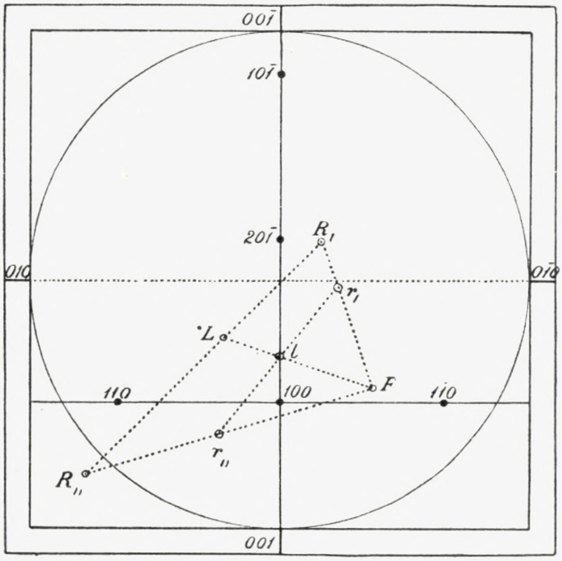


Fig. 1. For explanation, see the text.

which will in every single case take rather a long time. I have, therefore, preferred to use a graphical method which can be made rather exact if we use a large scale with a fundamental circle of about 15 cm. The determination will not, of course, be absolutely exact, but it will certainly be more exact than the measurement itself as neither the cleavage faces nor the labradorization give very good reflections, the last named being only a rather indistinctly bounded spot. As a control for correct drawing it is known that the point l must be situated on the line FL, and for the sake of control I have in some instances made different constructions from the same observed angles, and I have always found that the

variations in the results thereby obtained are smaller than those which we find if we measure different specimens of the same feldspar or even if we measure the same specimens several times.

For the point l the values x and y are directly read on the gnomonic projection paper (in the orthoclases the last named value will, of course, be = 0), and also the values φ and d are easily seen, and from the last of these the value of ϱ may be calculated.

I. Orthoclase.

The orientation of the labradorizing plane of that mineral has been described by different authors and I have no essentially new facts to add to what is formerly known. I believe, however, that it will be of some interest to collect all that can for the present be stated about that matter.

In his Manuel de Minéralogie, I, 1862, Descloizeaux, in different places, gives the position of the labradorizing plane or of the parting connected with it. For the moonstone the angle for the parting is stated (p. 329) to be either 64—65° or 68° 40′ (here, as in the following, the angle given is always the acute one between l and (001)). For the mineral from Frederiksvärn he has found the angle of the labradorization to be 68° 30′; he states here that he has never been able to observe the plane of parting which, according to other authors, should form an angle of 74° with the base. For the murchisonite from Dawlish and Heavitree he gives for the parting the angle 73° 10′ corresponding to the form ($\bar{7}01$) for which is calculated the angle 73° 17′, and in a later paper[1] he states almost the same angle (73° 13′) for the murchisonite and for an orthoclase from Elba.

[1] Ann. Chim Phys. 5 sér. IX, 1876, p. 42.

By measurements of the light reflections which seem to be very exactly performed REUSCH[1] obtained the angles 74° 24′ and 74° 18′ for the adulare, and 73° 51′ and 73° 53′ for the moonstone; for the last named he obtained a slightly smaller angle by measuring the fine striations on (010) under the microscope. For the feldspar from Frederiksvärn he obtained the not very exact value of 74°.

A somewhat diverging value of 68° 50′ is given by JEREMEJEW[2] for the parting of an orthoclase from the uralite-syenite from Turgojak.

In a sanidine in rhyolite from Chalk Mountain CROSS[3] obtained the angle for the parting of 72° 53′ which he refers to the form ($\overline{15}$.0.2) which would require an angle of 72° 40′. It is very characteristic that that parting is confined to those feldspar individuals which possess a brillant satiny luster, while those which are more transparent and have a faint bluish luster show no parting at all.

Another instance of parting is described by GRAEFF[4] in a feldspar from an eleolite syenite from Serra de Tingua. The angle is here found to be ca. 73° and the parting is referred to the form ($\overline{7}$01), nothing being stated about any kind of labradorization accompanying this parting.

The cryptoperthite from Frederiksvärn has been described by BRÖGGER[5] who for the first time clearly shows the close connection, formerly suggested by ROSENBUSCH, between the labradorization and the perthitic structure. The

[1] Pogg. Ann. 118, 1863, p. 260.
[2] Neues Jahrb. Min. 1872, p 405.
[3] Bull. U. S. Geol. Surv. 20, 1885, p. 77.
[4] Neues Jahrb. Min. 1887, 2, p. 226.
[5] Zeits. f. Kryst. 16, 1890, p. 524.

common blue variety possesses a parting after (100) while a yellowish labradorization found in some specimens is connected with a parting forming 72° 1′ and 72° 8′ with (001); this parting is referred to the form $(\bar{8}01)$ for which the angle calculated is 72° 2 ½′.

While all the said observations have given rather similar results, Viola[1] obtains quite diverging positions for the labradorizing planes in the moonstone; it seems that he must have made a mistake in determining the orientation of the face of parting. He finds that this forms an angle of 81° with (001), and therefore concludes that it must lie near the form $(\bar{2}01)$, and he states that the acute bisectrix is almost normal to that face. I think, therefore, that the face in question must have been a steep orthodome lying between the common plane of parting and (100), and that the angle obtained between the labradorizing plane and (001) which is said to be almost 69° (over $(\bar{1}01)$) must be incorrect. Another plane of labradorization, observed in "dioptric schiller", and lying at a distance of almost 16° from (001) (in the same direction) I cannot in any way identify as I have never observed more than one plane of labradorization in the moonstone or in any other orthoclase. Viola has also examined an adulare, in one instance by means of a ground and polished face of a very oblique position (almost lying in the zone [001]), while in another he has used two faces of the form (310) which otherwise is one of the rarest and most insignificant in orthoclase. It seems that these faces have not been correctly determined as the plane of labradorization lies quite differently in relation to the two symmetrical faces and consequently the position obtained of that plane cannot be relied upon.

[1] Zeits. f. Kryst. 34, 1901, p. 171.

Description of the Specimens.

Narsarsuk.

Among the many different minerals from the pegmatite veins from Narsarsuk in South Greenland[1] the Museum in Copenhagen has obtained a few specimens of a soda orthoclase which is one of the finest of all the labradorizing feldspars. The substance is semitransparent, of a brownish color; the cleavage after (010) is very weak. Where the labradorization is strongest there is often found a parting which can be very marked and gives rather good reflections; it is obvious, however, that it is not quite parallel to the labradorizing plane. The angle between the parting face and (001) is found to be 76° (varying from 75° to 78°), and the parting is also in most cases rather unsymmetrically orientated, forming an angle of 85° to 87° with (010). The parting cannot, therefore, be produced by the labradorizing lamellae. These are quite symmetrically orientated (which is always the case in the orthoclase) and for the angle to (001) I have found the value 72° 18′ (72° 15′ — 72° 20′). The color of the labradorization is a brillant blue; in sections after (010) there are no labradorizing lamellae visible.

The main part of the mineral is perfectly homogeneous with an extinction angle on (010) of $10^1/_2$° (10—11°).

Kunak.

From the mountain of Kunak near Ivigtut the Museum in Copenhagen possesses a few specimens of a greyish or

[1] It is probably the same feldspar which has been described by Ussing (Medd. om Grønl. 14, 1898, p. 60), but the locality is here stated to be Siorarsuit. Later specimens of the same kind have in all probality come from Narsarsuk. In the same paper (p. 53) Ussing describes another labradorizing feldspar, a cryptoperthite, from Narsasik (= Narsarsuk), this is, however, quite a different variety to that examined here.

brownish orthoclase with a rather weak blue labradorization. There is no distinct parting found; the angle of the labradorization is 72° 40′ (72° 15′—73°). The mineral may be quite homogeneous, or it may be penetrated by bands of a perthitic structure. The angle of extinction on (010), in two different specimens, was found to be 13° (12½—13½°) and 11° (10½—11½°), respectively.

Aliortok.

From the island of Aliortok in the district of Godthaab, Greenland, we have an orthoclase, which in most respects much resembles that from Kunak. For the labradorization I have found the angles 72° 40′ and 72° 47′, and for the angle of extinction on (010) a mean value of 12° 50′ (12° 15′ —13° 15′).

Frederiksvärn.

As regards that commonly known feldspar I have very little to add to the description given by Brögger; at my disposal I have only had material of the blue variety, and for the angle of the labradorization I have found the value of 72° 27′ (72° 15′—72° 40′).

Arendal.

From Arendal the Museum in Copenhagen possesses a small specimen of yellowish color and yellow labradorization. The reflecting lamellae form an angle with the base of 72° 27′ (72° 3′—72° 48′) and after the same direction there is a rather marked parting. Microscopically the whole structure is regularly perthitic with the lamellae in the above-named direction; the thickness of the lamellae is very variable but most of them are extremely fine and here it seems that the labradorization is caused by visible lamellae, although this is rather difficult to state with certainty. The angle of extinc-

tion on (010) of the whole complex is found to be 12° ($11^{1}/_{2}$ —$12^{1}/_{2}$°), that of the albite alone is 18°, but it is impossible to measure that of the orthoclase.

Besides the above-mentioned perthitic lamellae of the more ordinary nature there is in this feldspar another system of albitic lamellae which is, as I think, quite unique and which I shall, therefore, describe here although it has certainly nothing to do with the labradorization. The lamellae are rather thin and very regular, and their orientation is quite unsymmetrical. In basic sections they are seen as striae in one direction forming an angle of ca. 15° with the trace of (010) while in sections normal to (001) and (010) they form an angle of ca. 7° with the same trace. From these angles we may conclude that the lamellae are orientated after a prismatic face forming an angle of ca. $16^{1}/_{2}$° with (010) which value corresponds mostly with a form (160) which is, however, not known in the feldspars, but the determinations are not exact enough to insure this symbol. In connection with the unsymmetrical orientation of the lamellae stands the fact that the albite in all of them belongs only to one individual, and the extinction on the base shows that the lamellae are orientated after a left-sided prism ($\bar{1}60$) in relation to the albite.

Fig. 1 on the plate shows this peculiar structure with the two kinds of lamellae.

St. Gotthard.

The well known adulare from St. Gotthard and other localities in many instances possesses a rather weak labradorization which is generally of a bluish white color. In most instances the entire section is not labradorizing, but only some parts of it which have often the form of irregular

striae. In many instances there are found spots of a brilliant white micaceous luster which, however, reflect in the same direction as the main part of the labradorization. The orientation of both kinds of lamellae is 74° 3′ (73° 43′—74° 20′) and is of course distinctly different from the common value. In sections after (010) the extinction angle is 6° (5½—6½). In the labradorizing parts of the section it is possible to see very fine lamellae which, after the analogy of other occurrences, must be considered perthitic, but it is not possible to determine the albite by means of extention angle measurements. Only in a few cases is there any parting parallel to the lamellae.

Ceylon.

The moonstone from Ceylon is so well known that it needs no special further description. The whole substance possesses a bluish white labradorization, the direction of which is found to be 73° 5′ (72° 47′—73° 18′). The parting is mostly very irregular, in some instances, however, it is so even, that it can be measured, and I have found it in possession of an unsymmetrical orientation similar to that from Narsarsuk, lying at a distance from the symmetrical zone from 0° up to 10° while the angle with the base varies from 65° (as given by Descloizeaux) to c. 60°. In thin section the structure is absolutely homogeneous without visible lamellae of any kind or other inclusions. The angle of extinction on (010) is found to be 10° 35′ (10—11°).

Mursinsk.

A feldspar from this locality is in possession of a rather peculiar and complicated structure. The feldspar is light flesh red with perfect cleavage faces, and on these is seen

a rather coarse, more or less regular, structure caused by an alternation between lighter opaque, and darker transparent parts. In sections it is seen that the former consist of perthitic intergrowths, while the latter are homogeneous[1]. The perthitic portions are of two kinds, the alternating lamellae being in some instances very regular and orientated in the common manner, while in other instances they have only very roughly that orientation, but are mostly quite irregularly bounded and anastomosing. The more homogeneous feldspar is only by high magnifying seen to be composed of very fine lamellae which are probably also perthitic; these lamellae, however, are mostly confined to the inner parts of it, while the outer rim, bordering on the opaque substance, is perfectly homogeneous.

The feldspar, in accordance with the structure described, possesses two kinds of labradorization, a more typical one of bluish-white color, caused by the last named fine lamellae and a more micaceous luster caused by the first mentioned regular lamellae. Curiously enough the two kinds of lamellae are not quite parallel, the first forming an angle of 75° 32′ with the base, while for the other kind the angle is somewhat more normal, viz. 73° 50′. Both kinds of lamellae produce a weak parting along the above-mentioned directions. The angle of extinction on (010) for the inner parts of the homogeneous substance is found to be ca. 9° 48′ (9—10½°) while the outer, not labradorizing parts, are easily seen to possess a more parallel extinction, the mean value being here ca. 7°.

[1] When Warren (Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. 51, 1915, p. 130) says that he »doubts if there is such a thing as a pegmatitic perthite which contains orthoclase«, that is not absolutely true for that feldspar and the following where the orthoclase shows only weak traces of microcline structure in a narrow zone at the boundaries against the albite.

Jekaterinburg.

From that locality I have at my disposal two specimens. The first of them is a common perthite with broad lamellae of albite which are rather irregularly bounded but orientated nearly after (100). But here and there we find small flakes where the lamellae are narrow and very regularly orientated in the direction common to the labradorizing orthoclase. These flakes produce a strong micaceous luster, but in the feldspar in question no trace is found of the more typical labradorization described from the former locality. The angle of the reflecting lamellae to the base is 74°28′ (74°21′—74°35′) and the lamellae produce a parting in the same direction. The angle of extinction on (010) for the orthoclase is found to be 6°22′ (6—7°): for the mixture of orthoclase and albite in the lamellae it is not directly determinable.

The other specimen in its outer appearance much resembles the former, and in sections after (010) they can hardly be distinguished from each other; in sections after (001) this feldspar, however, shows quite another picture. Most of the orthoclase substance consists of a single individuum of microcline, the extinction of which is almost 15°, but where it borders on the broader, more irregular albitic lamellae it passes gradually into an orthoclase with parallel extinction. Of the common microcline structure there are only small traces, and the opposite individual is only in a few instances developed independently. The more regular reflecting albitic lamellae are always situated in the single microcline, and we have here, consequently, the only known instance of labradorizing microcline. In accordance with that we find that the place of the labradorization on the drawing (fig. 1) is unsymmetrically orientated.

While in all orthoclases the value of y is almost 0 we find here a mean value of 1.6 (1.3—1.8) mm and hence the angle between the labradorizing lamellae and (010) can be calculated to be approximately 88°10′ and we see, consequently, that the labradorization in microcline is orientated in the zone [010] which, in the vicinity of (100) forms almost the above mentioned angle with (010)[1]. The angle between the labradorization and (001) is found to be 74°0′ (73°46′—74°9′).

The figures 2 and 3 in the plate show the coexistency of coarser, more irregular albitic lamellae and finer, more regular ones in the feldspar from Jekaterinburg.

Elba.

The white orthoclase crystals from St. Piero on Elba contain numerous fine reflecting albite lamellae, while the coarser, more irregular lamellae, described from the former occurrences, are not found here. For the orientation of the lamellae I have found the value 74°20′. G. v. Roth[2] finds that the lamellae form an angle with the base (over $\bar{1}01$)

[1] As to the elements of microcline there seems to reign some confusion. The author (Zeits. f. Kryst. 48, 1910, p. 466) has in the best possible material, crystals of single microline from Ivigtut, found the values $\alpha = 89°18^{1}/_{2}'$ and $\gamma = 92°9^{1}/_{2}'$ and for the angle (010):(001) the value 89°43′ which is in good accordance with most of those formerly given by other authors (cited in the Mineralogy of Hintze, 1897, p. 1338). But in the »Mikroskopische Physiographie« of Rosenbusch (1905, I, 2. p. 315) were given quite different values viz. $\alpha = 94°40'$ and $\gamma = 90°$ ca., but he does not mention where he obtained these elements which seem to be in contradiction to all observations, and on the same page is furthermore given for the angle (010):(001) the common assumed value of 89°30′ ca., which is, as will be seen without difficulty, absolutely incompatible with the above named values. The same confusion recurs in most of the modern handbooks f. i. those of Niggli (1920) and Groth (1921) where the wrong values for the angles α and γ are cited together with the correct one for (010):(001).

[2] Zts. d. d. geol. Ges. 22, 1870, p. 656.

of $94^3/_4$—$96^3/_4$°, but he states that their position is not quite constant. How he has made these measurements, the results of which are rather divergent trom those obtained by me, is not mentioned. The labradorization is of the white, micaceous kind. The angle of extinction on (010) is found to be 7°30′ (7—8°), while for the same angle Kloos[1] found the values 6°25′ and 6°40′.

Colorado.

From the U. S. National Museum I obtained specimens of the "Hinsdale Rhyolite" from Uncompahgre Quadrangle, Co. and it contains small phenocrysts of a transparent orthoclase with a brillant blue luster. For the orientation of the reflecting plane I have found the angle 72°34′; any further examination of the feldspar I have not undertaken because of the smallness of the individual.

The examples described will give a general impression of the many varying features accompanying the labradorization of the orthoclases and I shall, in the following, give a summary of those features.

As to the outer appearance of the phenomenon there is a gradual transition from those instances where we have a deep blue reflection homogeneously scattered throughout the whole substance to such where we see only single spots reflecting with a micaceous luster. The first-named form of reflection is by no means to be distinguished from the labradorization of the plagioclases and I find, therefore, that it must be convenient to use the same name in both instances although the origin is probably rather different. From the blue reflection there are all transitions to such instances where the reflection is bluish white or pure white or, in

[1] N. J. Min. 1884, 2, p. 117.

some instances (the murchisonite) yellow and with those colors is sometimes connected the phenomenon that the reflection is not uniform over the whole substance but confined to certain spots which are, however, rather indistinctly bounded. From this type there are again all transitions to such instances where the reflection is confined to distinctly bounded leaves of a micaceous appearance. That reflection is in its common appearance very different from the typical labradorization and has more resemblance to the avanturization, but the orientation of the lamellae in the common orthodomatic position and the gradual transition to the typical labradorization shows that it must be an essentially similar phenomenon.

The orientation of the reflecting lamellae is very uniform in the orthoclases although the differences between the single occurrences are so large that they cannot be due to errors in observation, and it will not, of course, be possible to ascribe a single symbol to the direction in question. The angle with the base for the occurrences examined is the following:

Narsarsuk	72°18′	Ceylon	73°5′
Frederiksvärn . . .	72°27′	Mursinsk[1]	73°50′
Arendal	72°27′	St. Gotthard	74°3′
Colorado	72°34′	Elba	74°20′
Kunak	72°40′	Jekaterinburg . . .	74°28′
Aliortok	72°43′	Mursinsk[2]	75°32′

We see that there is a difference of more than 3 degrees between both extremes, and it will be obvious that the more typically labradorizing occurrences mostly have

[1] The coarser, micaceous lamellae.

[2] The finer, labradorizing lamellae.

the smaller values and those with coarser, micaceous lamellae mostly the larger ones, but the rule is not without exceptions. St. Gotthard and Mursinsk 2, for instance, which possess the finer lamellae, have some of the largest angles. The most simple symbols of the orthodomes which fall in the vicinity of the lamellae are those given below together with their angles to basis:

$(\bar{8}01)$	72°3′
$(\bar{7}01)$	73°17′
$(\bar{6}01)$	75°0′

It is easily seen that none of these values are preferred by the lamellae and there is of course no reason for giving them those or any other special symbols.

As the lamellae are, in all probability, produced by a regular intergrowth of albite and orthoclase, it would be of interest if we could determine their crystallographical position in relation to the first named mineral. Directly it is not possible to do so as we never find a perfect crystal or even a cleavage piece of albite possessed of the lamellae in question and we must therefore go a more indirect way. If we consider a common, rather coarse perthite, we shall see that the reflection of the albite is always orientated in such a manner that the base of that mineral is somewhat declined in relation to that of the orthoclase and the inclination is always directed towards (100). If we observe the perthite on the goniometer, we shall see that the reflection of the base of the orthoclase is not placed exactly between the two of the albite but at a distance of nearly 55′ behind the zone connecting these reflections. This value I have found rather uniform in different perthites, and we must consequently conclude that

the axes a of the two minerals form the said angle with each other, whereof we shall find by calculation[1] that the axes c of both minerals form an angle of 19′ with each other. If we calculate the positions of the steep orthodomes of the albite we shall get the following values for their angles with the base of the orthoclase:

$(\bar{8}01)$	72°5′
$(\bar{7}01)$	73°16′
$(\bar{6}01)$	74°54′

and on comparing these values with those given above for the orthoclase we shall find a very near coincidence, and the values will show, furthermore, that if we go to other faces in the same zone the differences between the two series will be larger in both directions. The two minerals are, consequently, grown together after a steep orthodoma which is common to both and that face is the only one in the whole zone of the orthodomes which is parallel in both feldspars. The cause of that peculiar parallelism I can, not, however, imagine; beforehand we should expect that some of the important faces of the zone, especially (001) would be orientated in parallel position.

A special interest is connected with the occurrence of labradorization in the single microline from Jekaterinburg described above. As long as that phenomenon was only known in the homogeneous orthoclase it was not possible to tell if it was bound to the face $(\bar{h}01)$ itself or to some pyramidal face $(\bar{h}kl)$, as we must expect, in the last case, that the lamellae in two symmetrical directions produced by the fine twin structure of the microline, which is com-

[1] For the albite are used the elements of Dreyer and Goldsmidt: Medd. om Grønl. 34, 1910. S. 43; and: N. Jahr. Min. Beilageband 29, 1910, p. 577.

monly supposed to result in the orthoclase, should produce lamellae in a single orthodomatic direction. The observations in the single microcline show distinctly that the lamellae are orientated after an orthodomatic face, and that the labradorization in the orthoclase is in so far essentially different from that of the plagioclase that in the last named it is neither bound to any distinct face nor zone, while in the orthoclase it is bound to the zone [010] but to no distinct face in that zone.

The coarser of the reflecting lamellae are plainly seen to consist of albite. Their dimensions are, however, never very large, their breadth being in most cases under 0.005 mm, while all essentially broader lamellae are of the common irregularly bounded type. In thin sections it looks as if the reflecting lamellae are in most cases not very pure and as if there must be a stratum of some foreign substance inserted between the orthoclase and the albite. What that substance is, cannot be directly stated but it is most probably air, which will be in good accordance with the fact that these lamellae produce a very strong micaceous luster which could not be caused alone by the rather few alternating lamellae of the two feldspars. This type of reflection is in all instances confined to rather small spots of the feldspar and is in most cases found in such feldspars as possess the common, coarser perthitic structure. In some instances (St. Gotthard, Mursinsk) the same feldspar may contain both these lamellae and those of the next type, but in that case the two kinds of lamellae are distributed in different parts of the feldspar.

The second type af lamellae, which are, however, not sharply distinguished from the first, are such as are so narrow that they can only with difficulty be observed

by high magnification and, it is not possible, then, to determine the albite more directly by its angle of extinction. These lamellae give the bluish white or yellowish luster.

The third type of lamellae are so fine that they cannot be directly observed in sections and they are, consequently, only visible by their reflections. We can here only by analogy conclude that they consist of albite. These lamellae produce the most typical, blue labradorization which is always homogeneously distributed over the whole substance and is never connected with the existence of coarser perthitic structures.

A very obvious phenomenon which is in most cases connected with the labradorization, is the parting. The two first types of lamellae mostly produce a parting in the same direction as the lamellae themselves, but the parting may be more or less prominent. In those instances where the lamellae are confined to certain parts of the feldspar the parting will, of course, not be very distinct. The feldspars belonging to the third type behave very differently in that respect in so far as they never show any parting exactly in the direction of the reflecting lamellae, and it is very doubtful if the parting found in some instances has anything to do with the labradorization. Most regular is the feldspar from Frederiksvärn which possesses a parting after (100); this parting may, however, also be found in those parts of the feldspar which show no labradorization and must, consequently, be assumed to have no nearer connection with that property. The feldspars from Narsarsuk and Ceylon are more doubtful in that respect; they possess very irregular partings which have no distinct orientation, and on both feldspars I have measured angles with basis

which correspond neither with that for (100) nor with that for the common orthodoma, and furthermore the parting is unsymmetrically orientated lying several degrees from the zone of the orthodomes.

As the labradorization of the orthoclases is, in all probability, caused by a regular lamellation of both components, we should expect, beforehand, that this property was confined to those members of the series where there is no possibility of a homogeneous mixture, viz. the large, midmost part of the whole series. The exact boundaries of this is not known, but according to the investigations of Vogt and Warren[1] it is most probable that those orthoclases which contain less than c. 8 p. ct. of potassium feldspar or more than c. 90 p. ct. of the same constituent are perfectly homogeneous and can, of course, show no labradorization. The rest of the series is inhomogeneous and may be labradorizing if the lamellae are of proper dimensions. If they are too large they will almost always get more irregular and in that case we have the common perthite which gives no reflections at all. If, on the other side, they are so small that their thickness is below the wave length of the common light, every reflection of the light is equally impossible.

Because of the great similarity between orthoclase and microcline on the one side and albite on the other it is very difficult to determine a member of the potash-soda feldspar series more exactly. The property which gives the best result is certainly the angle of extinction on (010) but the variation in the whole series is only ca. $15^1/_2{}^\circ$ (from 4° to $19^1/_2{}^\circ$) while in the plagioclases the variations of the same angle goes up to a value of c. 55°. On the

[1] Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. 51, 1915, p. 148.

other side the cleavage faces of the orthoclases are commonly more regular than those of the plagioclases and, of course, we more easily get perfectly orientated sections of the orthoclases.

For the labradorizing orthoclases the following angles of extinction on (010) are determined:

St. Gotthard	6°	Kunak	11°
Elba	7°30′	Aliortok	11°50′
Mursinsk	9°48′	Arendal	12°
Narsarsuk	10°30′	Frederiksvärn[1]	12°-14°38′
Ceylon	10°35′		

The table shows that the labradorizing menbers of the alkali feldspar series may have a very variable composition and it is also seen clearly that both ends of the series are wanting in accordance with what was explained above. I shall not try to calculate the composition of the feldspars mentioned by means of their angle of extinction, partly because of the small variation of that angle from the one end of the series to the other, and partly because of the circumstance that the amount of lime feldspar, which is in no instance known, may cause feldspars with different ratios of the main components to have the same angle of extinction.

In the following table I have tried to collect the existing analyses of labradorizing alkali feldspars. Naturally such a list can never be complete as it is in many cases not stated if the feldspar analysed possesses labradorization. That, for instance, is the case with adulare, of which mineral there exists many analyses, but where in no instance anything is stated about the labradorization. In

[1] After Brögger: Zts. Kryst. 16, 1890, p. 524 ff.

the first three columns are given the percentages of potash, soda and lime and in the last three the percentages of the main components calculated by means of the amounts of the oxides mentioned.

	K_2O	Na_2O	CaO	*Or.*	*Al.*	*An.*
Ceylon (moonstone)......	14.81	0	0.42	97.7	0	2.3
— —	13.50	0	0.50	97.0	0	3.0
— — [1].....	12.06	2.62	0.49	74.4	23.1	2.5
Dawlish (murchisonite)..	14.80	0	0	100	0	0
Exminster — ..	12.43	1.44	0.33	84.2	13.9	1.9
Limonest	11.69	2.58	0.62	73.7	23.0	3.3
Elba	11.23	3.40	0	69.4	30.6	0
Korea (moonstone) [1]	9.63	3.52	0.99	62.3	32.6	5.2
Narsarsuk	8.66	5.61	0	51.9	48.1	0
Frederiksvärn	7.38	7.25	0	41.5	58.5	0
—	7.03	7.08	0.48	42.3	57.7	2.3
—	7.68	6.54	0.37	44.2	54.0	1.8
Larvik	5.75	6.11	1.64	35.4	55.9	8.7
Ula......................	5.84	7.26	1.19	33.9	60.3	5.8
—	5.32	7.48	1.38	31.0	62.3	6.5
Byskoven	4.42	6.48	3.23	27.0	56.5	16.5
Svenør...................	4.97	6.59	4.66	26.4	50.1	23.5

From the above list we get the impression that the composition of the labradorizing alkali feldspars varies from the pure potash feldspar to a feldspar containing the ratio of c. 1 *Or.* to 2 *Al.* That a pure potash feldspar should be able to labradorize is beforehand highly improbable as it is almost certain that this property is caused by a fine lamellation of orthoclase and albite and we are, therefore, almost forced to assume that the three analyzes showing no Na_2O cannot be correct. Now these analyses are rather old and the total equivalents of K_2O and CaO are so small in them that these oxides are not sufficient to form feldspars of normal composition together with the amounts

[1] Analysed by Seto: Sci. rep. Tohoku imp. Univ. Vol 1, No. 1, 1921. The other analyses are cited from the handbooks of Hintze and Doelter.

found of Al_2O_3 and SiO_2. These analyses cannot, of course, be considered very trustworthy and perhaps the same is the case with the feldspar from Axminster the analysis of which shows a similar great want of oxides; this feldspar, however, does not fall outside the assumed range of compositions of the non-homogeneous orthoclases.

With the exceptions mentioned all the analyses show a composition as we should expect it theoretically, lying between a ratio of *Or* : *Al* of almost 6 : 1 and of almost 1 : 2. If we compare the variation of the compositions of those feldspars with the variations found in the angles of extinction, we find good agreement in most instances. In the feldspar from Korea where the ratio *Or* : *Al* is almost 2 : 1 the angle of extinction is stated to be 8°, and in the feldspar from Elba where the amount of orthoclase is a little larger, the angle of extinction is found to be 7° 30′. The feldspar from Narsarsuk which has almost the same amount of the two main components has an angle of extinction of 10° 30′, while the feldspar from Frederiksvärn where the ratio *Or* : *Al* is almost 2 : 3 has an angle of extinction of 12° and that from Ula where the same ratio is ca. 1 : 2 has an angle of 14° 38′. The only feldspar which forms an exception from the common rule is the moonstone from Ceylon where the amount of *Or*, according to the analysis of Seto, is almost 75 p. ct., and for that feldspar I have found an angle of extinction of 10° 35′ which should correspond to a much more sodic orthoclase. The only explanation seems to be that the moonstone may be rather variable in composition.

Of special interest are those instances where we have in the same feldspar both labradorizing and not labradorizing parts, and where this difference is connected with variations in the angle of extinction or in the chemical composi-

tion. In such instances we obtain the impression that the feldspar in question is situated just at the boundary between the homogeneous and the heterogeneous parts and that a small variation in composition will be sufficient to bring it from the last to the first-named region where there is no possibility of labradorization.

The potassic boundary for the labradorizing alkali feldspars is found in the orthoclase from Mursinsk where, as told above (p. 15), the more homogeneous parts mostly possessed a very fine labradorization while those parts of them which bordered on the opaque substance were perfectly homogeneous without any trace of labradorization. For these two parts were found the angles of extinction of respectively 9° 48′ and 7°, and it seems, consequently, that the boundary for the labradorizing part in this feldspar would correspond to an angle of extinction lying between these two values. Now it is not possible to calculate the exact composition of the feldspar by means of the angle of extinction, and it is not possible from this feldspar to get material for analysis of the two parts in question.

A better value for the potassic boundary we obtain from the adulare from St. Gotthard which, as well known, sometimes possesses a brillant luster and sometimes none. There is, however, never any distinct boundary between the two parts, but in some of the larger crystals we may find parts, where most of the substance is labradorizing and others where only some small spots show that property. For these two parts I have found almost the same angle of extinction, c. 6°, but as it is not possible from that clue to conclude anything more exactly about the composition I thought it best to get a partial chemical analysis of the two varieties of adulare. This was undertaken by the

chemist Max Möller and showed that the weakly labradorizing adulare contained 14.15 (as the mean of two determinations 14.15 and 14.16) p. ct., K_2O, and 1.24 (1.23—1.25) Na_2O, while the more strongly labradorizing one contained 14.05 (14.03—14.07) K_2O, and 1.35 (1.35—1.36) Na_2O. To these percentages the ratios 88,9 *Or.* : 11.1 *Al.* and 87,9 *Or.* : 12,1 *Al.* correspond. According to the thorough investigations of Warren[1] the amount of $Ab + An$ in the microcline ranges between 7.0 and 11.5 p. ct., and as we must assume that the same is the case with the monoclinic orthoclase, we shall see that there is a good congruence between the results obtained above and those obtained by Warren by means of analyses of the microclines of the perthites.

The sodic boundary for the labradorizing orthoclases is seen very distinctly in the feldspar from Frederiksvärn and Larvik. It is a rather common phenomenon in the rock called larvikite, which is well known because of its content of labradorizing feldspar, that the larger grains of that constituent often possess a zonar structure that is labradorizing only in the outer rim, and in such instances we shall see in these sections that the angle of extinction in that rim is smaller than in the colorless interior which signifies that the inner part of the feldspar grain is more rich in soda than the outer rim and that, consequently, the constituent most rich in soda has crystallized first, being in excess over the eutectic composition. When the boundary for the labradorizing (or inhomogeneous) feldspar is reached this property comes into existence. Now it is impossible to obtain such good material of these grains that their exact composition can be determined, but in the large

[1] Proc. Amer. Ac. Arts and Sci. 51, 1915, p. 141.

pegmatite masses of the same rock we may find specimens of which one part is strongly labradorizing while another is quite colorless, and of such a specimen I have undertaken a closer examination. The boundary between two parts is here, in opposition to what was the case in the adulare, quite distinct, and there is no immixture of the one substance in the other. On measuring the angle of extinction I found for the labradorizing part as mean value 11°, and for the corlorless part 11° 45′ which value is, indeed smaller than those found by Brøgger for the labradorizing varieties. The chemical analysis, undertaken by Max Möller, shows the same irregularity. For the labradorizing parts were found 7.37 K_2O (7.36—7.39) and 5.48 Na_2O (5.47—5.50), and for the corlourless one 7.26 K_2O (7.25—7.27) and 5.69 Na_2O (5.67—5.72). Thereof we obtain the compositions of the two parts of respectively 48.4 *Or*, 51.6 *Al* and 47.1 *Or*, 52.9 *Al*. If we take into consideration that other labradorizing feldspars from the same localities possess a ratio of *Or* : *Al* of almost 1 : 2 we do not feel convinced that we have in that instance found the sodic boundary for the labradorizing orthoclases, or that boundary must have a very variable position in every single instance.

It is, after all, highly probable that there exists a sodic boundary for the labradorizing orthoclases, but it is not possible to determine it more exactly if not by means of rhöntgenographic examination. This has, indeed, been performed by various authors but what has been published about the structure of the alkali feldspars is not very much. It is shown that some of them contain a double arrangement of the atoms but until now only few such feldspars have been examined.

II. Plagioclase.

The brilliant labradorization which is so characteristic for many plagioclases has been mentioned by many earlier authors but most of the properties are still rather imperfectly described. Especially of the direction of the lamellae there exist only few descriptions which are mostly

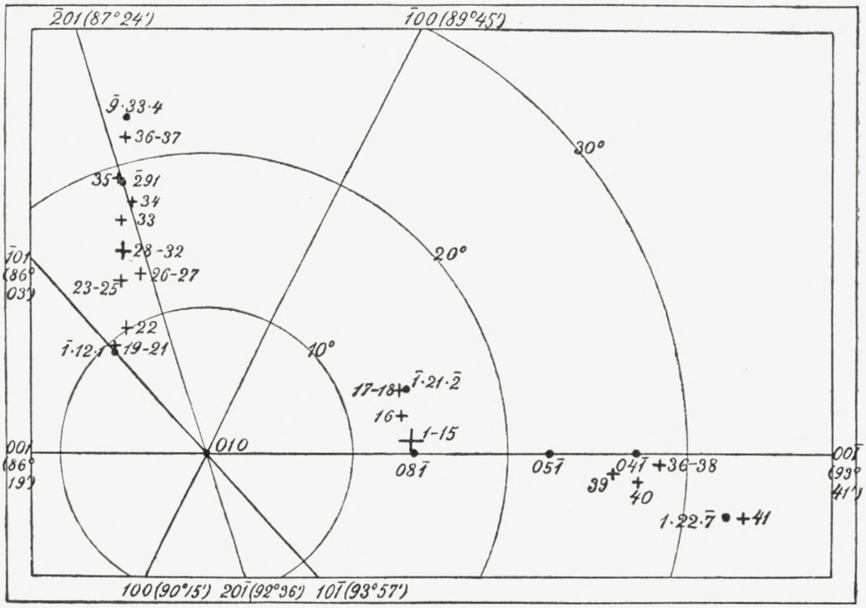


Fig. 2. Position of the labradorizing lamellae in the peristerites (Nos. 1—18), the labradorites of the group *a* (19—37) and those of the group *b* (36—41). For further explanation see the text.

quite contradictory. The earlier investigations will be mentioned in the following under the single occurrences.

As most of the plagioclases possess a labradorization which is visible through the face (010) it is natural to draw the results on a projection with that face as pole, as will be seen in fig. 2. As the zone [010] is not quite normal to that face it will not be situated exactly in the equatorial zone of the projection. Its faces have, however, been drawn in the border, and at each of them is

given their angle with (010). As first meridian is chosen the zone from (010) to $(00\overline{1})$ (the acute angle between both cleavage faces) and the values φ and ϱ are used in the common manner. The scale, which is essentially larger than that commonly used, is given by the three circles. The crosses signify the positions of the labradorizing lamellae and the numbers annexed refer to the occurrences described in the text; in many instances the positions for different localities lie so close together that they cannot be distinguished with the scale used. The round spots give the indices for certain faces lying in the close vicinity of the refleetions; as these indices are mostly rather large it will be seen that it is mostly quite accidental which symbols we shall draw. All positions and angles given for the faces belong to the albite and it is clear that the values will not be exactly the same for the plagioclases in question. It is, however, impossible to get these values exactly, and for the sake of orientation those of the albite will be quite sufficient.

All labradorizing plagioclases belong to one of two groups: the first has a composition between albite and oligoclase (albite-oligoclase, peristerite) and the second mostly belongs to the labradors proper, confined, however, to those most rich in soda.

A. Albite-oligoclase.

1. Hvidehald.

In a pegmatitic vein at Hvidehald on Bornholm there are small, inconspicuous grains of a colorless feldspar giving a bright, skye-blue luster. For the lamellae have been found the positions: $\varphi = \div 1° 10'$ $(1° 0'—1° 30')$, $\varrho = 14° 4'$ $(13° 44'$

—14° 31′) the angle of extinction on (010) is found to be ca. $12^3/_4$°.

2. Klippegaard.

This locality, also situated on Bornholm, is very similar to the former; the feldspar grains are larger (up to 3 cm in diameter) and grey, semitransparent. The following angles have been found: $\varphi = \div 3° 45'$ (3° 0′—4° 30′) $\varrho = 13° 45'$ (13° 30′—13° 58′). The angle of extinction is c. 14° (13—15°).

3. Aliortok.

The albite-oligoclase from here is reddish grey and rather impure, with a weak, bright sky-blue luster. For φ is found 0°, for ϱ 14° 16′; the angle of extinction is c. 12°.

4. Kanajorsuit.

From this place, which like the former is situated in Greenland, the Museum in Copenhagen possesses a specimen of graphic granite with a white, semitransparent feldspar giving a rather weak luster of the common appearance. φ is found to be $\div 4° 0'$ (3° 30′—4° 30′) and for ϱ is found 13° 40′ (13° 24′—13° 58′); the angle of extinction is c. $12^1/_2$°.

5. Greenland.

From Greenland without other locality given we have a small specimen of a rather transparent feldspar producing a fine, bright blue luster. $\varphi = \div 6° 0'$, $\varrho = 13° 30'$, the angle of extinction = c. 13° 30′.

6. Ljoselandsknipan.

This locality, which is situated in Iveland, is known as a place for various rare minerals, especially the Thortveitite described by SCHETELIG[1]. The oligoclase is said to

[1] Kristiania, Videnskabsselskapets Skrifter, I. Mat.-naturv. Klasse, 1922, Nr. 1, p. 51.

occur in large individuals (up to 0.5 m in diameter) together with microline perthite and quartz, partially grown together as graphic granite. The oligoclase is whitish, with rather irregularly curved cleavage faces; it is only partially labradorizing with a rather weak luster of the common color. $\varphi = \div 5° 10'$ (4°—6° 30′), $\varrho = 13° 22'$ (13° 18′—14° 14′), the angle of extinction is c. $15^1/_2°$.

7. Urstad.

From this locality, situated on Hitterö in Norway, I obtained from Kristiania a rather large specimen of a reddish-white oligoclase enclosing some particles of a dark garnet. The cleavage faces are even more irregularly curved than those from the former locality, the luster is mostly of the common kind but sometimes passes into a darker blue or into a greenish, yellowish or brownish color. $\varphi = \div 4° 45'$ (3° 30′—6°), $\varrho = 13° 19'$ (13° 16′—13° 22′); the angle of extinction = c. 16° ($15^1/_2$—$16^1/_2°$).

8. Malmberget.

From the Museum in Stockholm I obtained a specimen of this interesting feldspar described by Flink[1]. It is greyish white and semitransparent and the cleavage faces are very perfect; the labradorization is strong and even more variable than in the former feldspar. The colors form a regular series, as will be described later on for the labrador: when we begin with the non-reflecting parts we first come to a deep blue zone and thereupon to a bright sky-blue and a greenish one, while other, more irregularly distributed parts are

[1] Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. Upsala and Stockholm. Vol. 5. Nr. 10, p. 179.

brown or yellow. The said series of colors is not, however, connected here with any variation in the angle of extinction and consequently not in the composition of the feldspar, as is so distinctly seen in the labrador. For the reflecting lamellae I have found: $\varphi = \div 1° 50'$ $(0° 40'—3° 0')$, $\varrho = 13° 47'$ $(13° 41'—14° 0')$. The angle of extinction I have found to be $15^1/_2°$ (15—16°). FLINK gives many different values, varying from 13 to 20°, but as he does not state if the feldspars examined are labradorizing or not, these values have no interest for the present purpose, and the same is the case with the analysis cited, which gives 0.51 p. ct. CaO and 10.06 Na_2O.

9. Bersbo.

The feldspar from this locality has also been described by FLINK[1]; in its outer appearance it is very different from all others belonging to that group as the color is a dark leek-green. The cleavage faces are rather imperfectly developed, the labradorization is weak, of the common, bright blue color. $\varphi = \div 1°$ (0—2°), $\varrho = 13° 26'$ $(13° 22'—13° 31')$. The specific gravity was determined by FLINK to be 2.648 and 2.652 and the extinction on (010) to be $5^1/_4°$ and $3^1/_2°$, whereof was obtained the composition $Ab_3\,An_1$. In different sections I have found for the extinction the angle 13° ($12^1/_2$—$13^1/_2°$), and it is possible that the divergence between the measurements can be explained thereby that the material used by FLINK was, perhaps, not identical with mine as FLINK does not mention any labradorization in his feldspars. For the well labradorizing varieties I have found the specific gravity = 2.620 to 2.629.

[1] l. c. p. 135 and 137.

10. Perth.

The peristerite from this well-known locality is grey, semitransparent with good cleavage and a sky-blue luster. $\varphi = \div 3° 10'$ (2°—4° 10′), $\varrho = 14° 30'$ (14° 14′—14° 47′); the angle of extinction is determined to be 11° 45′ ($10^1/_2$—$12^1/_2$°) while for the same angle Descloizeaux[1] gives the value of c. 16°.

11. Bathurst.

From the Museum in Washington I obtained from that locality a specimen which was of a whitish color and gave a blue or, sometimes greyish or brownish reflection. $\varphi = \div 3° 15'$ (3°—3° 30′) and $\varrho = 13° 39'$ (13° 36′—13° 42′). The angle of extinction is $16^1/_2$° (16—17°). This feldspar is unique among all labradorizing plagioclases in that it contains small flakes giving a strong micaceous luster exactly in the same direction as the labradorization and giving rise, furthermore, to a parting in that direction. In sections normal to (001) and (010) we also see distinctly a striation forming an angle of $13^1/_2$° with the trace of basis. We get the impression that there exist small lamellae, containing air, in the direction of the labradorization, but we obtain no real solution, thereby, of the enigmatic problem what is the cause of the labradorization of the plagioclases. We saw, in the orthoclases, that the broader, regular albitic lamellae could be accompanied by similar, strongly reflecting strata (p. 19). That phenomenon is, however, in all probability secondary in relation to the labradorization and not the cause of it.

12. Lanark.

From this locality the museum in Copenhagen possesses a large specimen of a graphic granite, the feldspar component

[1] Bull. Soc. Min. France, 6, 1883, p. 100.

of which is a peristerite with the common, bright blue luster. Because of the intimate mixture with quartz the structure of the feldspar is rather irregular and the values obtained cannot be considered very good. $\varphi = \div 2^\circ 14'$ (1—4°), $\varrho = 14^\circ 3'$ ($13^\circ 58'$—$14^\circ 14'$); angle of extinction c. $12\frac{1}{2}^\circ$.

From a fourth place in Canada, Burgess, DESCLOIZEAUX[1] describes a peristerite and he states that the labradorization is orientated in a direction situated between ($0\bar{2}1$ and ($0\bar{6}1$). As the direction for most of the peristerites is very near the face ($0\bar{8}1$) the observation of DESCLOIZEAUX, cannot in all probability be correct. The angle of extinction is stated to be 15—16°.

13. Macomb.

From this place the museum in Copenhagen possesses a specimen with rather large crystals of a greyish, transparent peristerite giving a rather strong, blue luster. $\varphi = \div 6^\circ$, $\varrho = 14^\circ$; the angle of extinction $= 15\frac{1}{2}^\circ$.

14. Valhalla.

From this locality, situated in New York, I obtained from the museum in Washington a specimen of a white peristerite showing a blue labradorization. $\varphi = 4^\circ$, $\varrho = 13^\circ 58'$. The angle of extinction $= 14\frac{1}{4}^\circ$.

15. Amelia Court House.

The labradorization of this feldspar has been examined by VIOLA[2]; his methods are, however, very complicated and his results, cannot, in my opinion, be correct as he

[1] l. c. p. 106.
[2] Zeits. f. Kryst. 34, 1901, p. 181.

obtains a position for the labradorization which lies rather far from the zone (010) : (001) while it is easily seen, on observing a specimen of the mineral, that it must be orientated in the close vicinity of that zone. As was the case with the moonstone from Ceylon, Viola also finds for the feldspar from Amelia a "dioptric shiller" in another direction. This I have not been able to observe, and I do not understand what can be the cause of that observation.

Most of the feldspar from Amelia is an almost pure albite which is perfectly transparent and which shows no trace of labradorization. For this feldspar I have determined the angle of extinction to be 20° and the specific gravity to be 2.624—2.627. From the museum in Washington I obtained a fine specimen of the labradorizing variety which is white and semitransparent and gives a rather strong luster of the common bright blue color. $\varphi = \div 5°25'$ (5°—5°50'), $\varrho = 13°37'$ (13°30'—13°45'). The angle of extinction is $15^1/_2°$ and the specific gravity 2.631—2.634.

16. Hult.

This feldspar which, as described by Flink[1], is very remarkable by containing some lamellae of a perfectly doubtful nature is yellowish white with a weak, blue luster. $\varphi = \div 10°30'$ (9°30'—11°30'), $\varrho = 13°22'$ (12°30'—13°30'). The angle of extinction is stated by Flink to be $16^1/_2°$ while I have in several different sections obtained the value 15° ($14^1/_2$—$15^1/_2$°).

17. Seiland.

The feldspar from that locality was described by Hoel and Schetelig[2]; it forms large and well developed crystals

[1] l. c. p. 153.
[2] Festskrift til Prof. Amund Helland, 1916, p. 122.

of a dark grey color, varying, however, according to the quantity of the inclusions from almost black to almost white. The cleavage faces are very perfect, especially those after (010) which in the lighter parts possess a very strong nacreous luster parallel to the face itself, while in the darker, transparent parts they mostly show labradorization which is, however, in most cases rather weak. The color of the labradorization is very variable, passing from blue to green, violet or brown, or in some instances grey or silvery white. $\varphi = \div 17° 40'$ (16°—19° 30'), $\varrho = 13° 10'$ (13°—13° 30'). Hoel and Schetelig only loosely gave as the direction for the labradorizing lamellae a face near (010) and lying in the zone $(010):(1\bar{1}2)$ which, as seen on fig. 2, is quite correct, the face lying very near $(1.\overline{21}.2)$. The angle of extinction on (010) was by the said authors determined to be $16^1/_2°$ (16—17°), while I have found the mean value 17° 48' ($16^1/_2$—$18^1/_2$°).

18. Mineral Hill.

This is one of the finest peristerites of a whitish grey color and with a strong blue luster. $\varphi = \div 18° 30'$ (18—19°), $\varrho = 14° 16'$ (14° 5'—14° 27'). Under the microscope we see that it is an antiperthite with lamellae of orthoclase, mostly orientated after (100). The angle of extinction is 16° ($15^1/_2$—$16^1/_2$°) but as the structure is very irregular it is not possible to make exactly orientated sections.

The labradorizing albite-oligoclases (the peristerites) as a whole form a very uniform group. As regards the outer appearance they are mostly semitransparent, whitish grey with very small variations, and only two occurrences (Bersbo and Seiland) are exceptional in that respect. The color of the labradorization is also in most instances very uniform,

blue varying from a dark blue, which color is mostly developed where the labradorizing part of the crystal is bounded by a not labradorizing part, to a light sky-blue which is the main color. Sometimes this, on the other side, passes into a greenish blue, but other colors are confined to a few instances (Urstad, Malmberget, Bathurst and Seiland). In one respect the peristerites differ from all other labradorizing feldspars, viz. in giving much better reflections. While, in the other feldspars, the reflection of the labradorization is a rather large and indistinct spot, it is here very small, and in some instances the cross-formed signal is directly seen. Because of this concentration of the luster in one small spot it is often possible to observe the phenomenon in the goniometer where it is so weak that it cannot be seen otherwise, while in the other feldspars the opposite is the case. The values given for the position of the labradorizing lamellae are, of course, here much more exact than otherwise, and the exactness of the measurements is mostly only limited by the circumstance that the cleavage faces are in many instances not very even, so that it is impossible to place the whole specimen in an exact position.

The positions of the labradorizing lamellae together with the angles of extinction on (010) are given in the following table:

	φ (÷)	ϱ	ext.
1. Hvidehald	1° 10′	14° 4′	12° 45′
2. Klippegaard	3° 45′	13° 45′	14°
3. Aliortok	0°	14° 16′	12°
4. Kanajorsuit	4°	13° 40′	12° 30′
5. Greenland	6°	13° 30′	12° 30′
6. Ljoselandsknipan	5° 10′	13° 22′	15° 30′

	φ (÷)	ϱ	ext.
7. Urstad	4° 45′	13° 19′	16°
8. Malmberget	1° 50′	13° 47′	15° 30′
9. Bersbo	1°	13° 26′	13°
10. Perth	3° 10′	14° 30′	11° 45′
11. Bathurst	3° 15′	14° 39′	16° 30′
12. Lanark	2° 14′	14° 3′	12° 30′
13. Macomb	6°	14°	15° 30′
14. Valhalla	4°	13° 58′	14° 15′
15. Amelia Court House	5° 25′	13° 37′	15° 30′
16. Hult	10° 30′	13° 22′	15°
17. Seiland	17° 40′	13° 10′	17° 48′
18. Mineral Hill	18° 30′	14° 16′	16°

As will be seen the 15 first feldspars labradorize in almost the same direction; the differences are, it is true, so large that they cannot be caused by errors in the measurements, but the positions lie so near each other that it is not possible to distinguish between them on a projection in the scale of fig. 2 for which reason they have been represented by one cross. The difference between the two outermost values of ϱ is only 1° 20′, and the larger difference between the values of φ, viz. ÷ 6°, is only apparent, the real angle correspondent to that value being only ca. 1° 25′. The three last-named occurrences diverge more from the main part, especially the two last which lie rather near each other. The difference in angle between the outermost ones on both sides is c. 4° 20′. As regards the crystallographical orientation of these positions we shall see from the figure that the main part falls in the close vicinity of the face $(08\bar{1})$ for which the position, with the projection used, is (for the albite): $\varphi = 0°$, $\varrho = 14° 13'$. The feldspars no. 17 and 18 lie rather near the face $(\bar{1}.21.\bar{2})$ for which the theore-

tical position is: $\varphi = \div 18° 10'$, $\varrho = 13° 36'$. It is clear that the position of the labradorizing lamellae cannot well be expressed by any simple symbol.

The composition of the feldspars cannot be determined very exactly if not by means of a good chemical analysis and experience always shows that, by using different other methods, we mostly get rather contradictory results. The specific gravity can be measured with great exactness but this property is so largely affected by foreign inclusions that we cannot very well rely upon that. The indices of refraction can also be determined rather exactly in small splitters, but the exact orientation of these is so difficult to ascertain that it does not seem probable that the best results can be obtained in this manner. The determination of the angles of extinction on the two cleavage faces has the advantage that the orientation of the section can be made rather exact if, by cementing the piece to the glass, we ascertain that reflection from the upper cleavage face is parallel to that from the glass, and I have therefore preferred this method to the others. Of the two cleavages, that after (010) gives an angle of extinction which is much more variable with the composition of the feldspar, especially for the more acid plagioclases, and I have therefore in most cases tried to determine this value as exactly as possible, especially by making many different sections of each feldspar. If the section consists of two or more individuals after the albite law we can mostly observe a labradorization in two directions, and in these instances we have an excellent control for the orientation of the section if we place it on the goniometer and see if the two reflections are symmetrical.

If we consider the extinctions given in the table, we

shall see that most peristerites are in that respect rather uniform, and only one of them (Seiland) stands rather apart from the others. There is no certain difference between the tree last named, which stand apart as regards the position of the labradorizing lamellae, and the main part of the occurrences, with the exception, perhaps, that they belong to the most acid. The composition which we obtain from the extinctions given passes from 85.6 to 92.5 *Al.* or from 14.4 to 7.7 *An.*), and we may conclude, of course, that all labradorizing plagioclases of that group have a composition lying in that vicinity[1].

Of analyses of the feldspars in question I have not been able to find more than the following 6 for which are given the amounts of the oxides of *K*, *Na* and *Ca* together with the percentages of three components, *Or*, *Al* and *An*, calculated therefrom[2]:

	K_2O	Na_2O	CaO	*Or.*	*Al.*	*An.*
Stromay	1.23	9.55	2.04	7.4	82.3	10.3
Mineral Hill	1.36	8.86	1.47	8.8	83.1	8.1
— —	0	8.90	2.50	0	86.4	13.6
Canada	0.58	7.00	2.52	4.5	78.9	16.6
Koromandel	0.94	9.38	1.96	5.8	84.0	10.2
Seiland	1.05	10.27	1.04	6.3	88.4	5.3

If we consider the amount given above for *Al.* and *An.* we will see that they agree rather imperfectly with those obtained from the angle of extinction; the amount af *Al.* is too small in most instances, and especially in the feld-

[1] The numbers have been taken from the graphical projection given by Beche (Denks. d. k. Akad. d. Wiss. Wien. Mat.-naturw. Kl. Bd. 75, p. 106); for the sake of easier comparison with the results of the analyses the values, given by Beche as molecular percentages, are recalculated to weight percentages.

[2] With the exception of Seiland (l. c. p. 126) the analyses have been cited from the handbooks of Hintze and Doelter.

spar from Canada, and that of *An.* is too small from Seiland. Now we do not know exactly what role the potash feldspar component plays in the plagioclases. If the results obtained by Alling[1] are correct, it is most probable that it works together with the anorthite and that, consequently, the value of the *Al.* will be the most correct. If that is the case, we shall see that the feldspar from Canada forms the largest discrepancy between the analyses and the values obtained from the angles of extinction. The old analysis (by Hunt) of the peristerite from Canada cannot, however, be fully relied upon, as the total amount of the equivalents of the metal oxides (= 0,173) is much smaller than that of the Al_2O_3 (= 0,214). The boundaries for the percentages of albite obtained from the five other analyses (83.0—88.4) are somewhat smaller than those obtained by me (85.6—92.3), and I cannot see if the discrepancy is caused by an inexact determination of some kind, or by an incorrect correlation between the angle of the extinction and the composition, or by the fact that some of the orthoclase ought, perhaps, to be added to the albite to give the extinction found. If one half of the orthoclase were added to the albite and the other to the anorthite, the five analyses would be in perfect accordance with my determinations.

B. Labradorite.

On observation of the labradorites we shall soon see that the reflecting lamellae are orientated in three essentially different directions and thus for those feldspars we obtain three groups, which are, however, not totally separated from each other as some of the feldspars may labradorize in two of the said directions.

[1] Journ. of Geol. 29, 1921, p. 250.

Group a.

The main part of the labradorites belong to this group which will, therefore, be treated in the first place.

19. Kijew.

The well known feldspar from Kamenoi Brod has been described by many previous authors as regards which I may refer to the handbook of Hintze. A special decription of the colors of labradorization has been given by Schrauff but I do not think that his descriptions or drawings of the series of colors can be correct as they are too much in contradiction to what I have found to be the general rule in that feldspar and in all others of that group. Schrauff has especially observed that the green colors form the border of the labradorizing parts, but I have always found that there is a very small border of a blue color outside the green part.

The specimen, which I have had at my disposal, is a gabbro, or perhaps a labradorite rock consisting for the main parts of large individuals of a greyish black labradorite; most of these are labradorizing in the inner part and not in the outer and the labradorizing parts often form very regular figures which are, however, in many instances interrupted by strata of the non-labradorizing substance. This is without any exception bordered by a deep blue color from which we pass to a light blue and further to a green and, more rarely, further to a yellow or reddish color. This series of colors, which is the normal one for the labradorites of group a, is mostly connected with a variation in the compositions of the substances in such a manner that the colorless feldspar bordering on the deep blue color

is the most acid and that the labradorizing substance gets more and more basic as we pass further up in the series of colors. The orientation of the labradorizing lamellae is the same for the different colors: $\varphi = \div 132° 50'$ (129°—135° 30′), $\varrho = 9° 23'$ (9° 17′—9° 34′). The angle of extinction cannot be determined very exactly as the cleavage faces are very irregular but in all sections we shall see that it varies with the labradorization. For the labradorizing substance I have found ÷19° for the deep blue, and ÷21° for the light blue and green colors, while for the colorless substance I have found values from ÷18° down to ÷10°.

20. Vågefjärden.

From this locality, which is situated near Nordingrå in Ångermanland, I obtained from the Museum in Stockholm a small specimen of which only a small spot was labradorizing with a blue color. $\varphi = \div 130°$, $\varrho = 9° 35'$. For the angle of extinction, which cannot be determined very exactly, I have found the value of ÷20° and I have not been able to state any difference between the labradorizing and the non-labradorizing part of the feldspar.

21. Ingermanland.

From this province of Russia without special locality the museum in Copenhagen possesses some specimens of a gabbro, the labradorites of which are partially labradorizing with a blue color. The feldspar is of the common greyish black colour. $\varphi = \div 129°$, $\varrho = 9° 15'$. The extinction, which cannot be determined very exactly, is found to be ÷18° ($17^1/_2$—$18^1/_2$°); there is no distinct difference between the different parts of the feldspar.

22. Labrador.

The many specimens from that locality which the museum in Copenhagen possesses are in many respects rather variable. The specimen in question is a gabbro with the feldspar individuals partly labradorizing with a blue color. $\varphi = \div 122° 30'$ $(121° 30'—123° 30')$, $\varrho = 10° 8'$ $(9° 51'—10° 25')$. The angle of extinction for the labradorizing parts is $\div 20°$ $(19—20^1/_2°)$ for the deep blue color, and $\div 21°$ $(20^1/_2—22°)$ for the light blue and green colors, for the colorless parts it varies from $\div 18°$ in the parts next to the labradorizing parts to c. 0°.

The labradorization of the feldspar from Labrador has been described by various previous authors. DESCLOIZEAUX[1] determines the position of the reflecting lamellae for a labradorite, which is probably from that locality; his methods are not very clearly stated, but, if we try to express his results in the manner commonly used here, we obtain the values $\varphi = \div 105°$ and $\varrho =$ ca. 13° which pair of values does not correspond very well with any of those obtained by me. REUSCH[2] has undertaken very exact measurements of the position of the reflecting lamellae in the labradorite from Labrador; he obtains the following corresponding values (expressed in the manner used here):

$\varphi = \div 115°$	$\varrho = 12^1/_2°$
$\div 110°$	$14° 45'$
$\div 105° 20'$	$18° 6'$

These values are in very good accordance with some of those found by me (vide numbers 23, 31 and 34), but the symbols (4. 31. 3), (3. 18. 2) and (5. 25. 3) given

[1] Man. de Min. I, 1862, p. 304.

[2] Pogg. Ann. 120, 1863, p. 95.

by Reusch for the reflecting faces cannot be correct in that they have only positive indices. All observations, and also the figures of Reusch show, that the projection of the labradorization on (010) falls in the acute angle β and the orientation of that phenomenon must, consequently, be parallel to a face ($\bar{h}$kl).

23. Labrador.

This specimen is a rather large cleavage piece of a grey color and rather impure; it shows a brilliant luster which is distinctly confined to some irregularly bounded parts while the surrounding substance is absolutely without any labradorization. The series of colors is very marked, passing from colorless to deep blue, light blue, green, yellow, red and violet, and there is a marked difference in the direction of labradorization for the different colors. For the main part of the labradorization, the red and violet colors, we have: $\varphi = \div 116°$, $\varrho = 12° 50'$, while for the blue $\varphi = \div 120°$, $\varrho = 16° 40'$. The difference in composition between the different parts is, however, still more marked, as is shown by the angle of extinction which for the colorless parts is c. ÷ 13—17°, while for the blue border it is c. ÷ 18° and for the violet part c. ÷ 20°.

24. Russia.

From Russia, without any other locality given, the museum in Copenhagen possesses some specimens of a labradorite of a dark grey color from earlier times. It is partly labradorizing with the common colors ranging from blue next to the non-labradorizing parts to green. $\varphi = \div 117° 15'$ ($114^1/_2°$—120°), $\varrho = 13° 18'$ (13° 11'—13° 25'). The angle of extinction on (010) is c. ÷ 16° (15—17°), and there is no

distinct difference between the labradorizing and the non-labradorizing parts, which is, perhaps, due to the circumstance that the last-named are very impure and consist, in a very peculiar manner, of a perthite-like intergrowth of the common labradorite with a much more basic one. As this phenomenon, as far as I know, is quite unique in the plagioclases, I have tried to establish it by the following measurements: the angle of extinction on (010) for the first labradorite is c. $\div 16°$, for the second c. $\div 26°$; on (001) for the first c. $\div 6°$, for the second c. $\div 12°$. We have here, consequently, in the labradorite which forms the largest parts of the specimens, and the composition of which is almost 52 % An, inclusions of another labradorite of a composition of almost 67 % An. The boundaries between the two feldspars are rather sharp and distinct, and we can distinctly observe the difference in refraction between them by means of Beche's line.

25. Siberia.

In the Museum of Copenhagen we have from earlier times a specimen of a gabbro from Siberia without other locality. The labradorite is of the common, dark grey color and is remarkable by the fact, that it possesses, sometimes, a perfect series of colors of reflection in such a manner that the inner, basic, part of the individuum is colorless, and around that we find a perfect ring of the different colors arranged in such a manner that from the inner to the outer side we pass from violet over red, yellow and green to blue, while the outer, acid, part of the individuums is colorless. In most individuums, however, the inner colorless part is wanting, and the colors in most cases form a rather irregular figure. $\varphi = \div 115°$, $\varrho = 13° 11'$.

The angle of extinction I have determined to be ÷ 18° for the labradorizing, blue substance and for the red substance to ÷ 20°, while for the colorless, acid substance I have found ÷ 15 to ÷ 17° and for the colorless, basic one ÷ 22° to ÷ 24°.

26. Labrador.

A cleavage specimen of the common dark grey color. The color of labradorization is mostly brownish (an impure variety of the common red) or green. $\varphi = 110°$ (117—123°), $\varrho = 12° 25'$ (11° 15′—13° 58°); the angle of extinction = c. ÷ 20°.

27. Labrador.

A cleavage specimen of grey color showing, in some parts, a fine labradorization with the blue and green colors arranged as in no. 23 as regular rings around a yellowish or reddish interior. $\varphi = \div 109^{1}/_{2}°$ (109—110°), $\varrho = 13° 11'$ (12° 55′—13°28′). The angle of extinction = ÷ 18°; because of the irregular structure of the substance there is no marked difference between the different parts of the feldspar.

28. Egersund.

From the Museum in Bergen I obtained from that locality a specimen of a labradorite rock with phenocrysts of a grey labradorite showing mostly a deep blue color of labradorization. $\varphi = \div 114° 10'$ (113° 30′—115° 30′) $\varrho = 14° 32'$ (14° 16′—15° 4′). The angle of extinction, which cannot be determined exactly because of the irregular structure, was found to be c. 16—20°.

29. Kasigianguit.

From this Greenlandish locality the Museum in Copenhagen possesses a small specimen of a dark grey color.

The series of colors of labradorization is here quite abnormal, the colorless parts being bordered by a rim of deep blue whereupon follows an impure reddish and a yellow band while the main part of the labradorizing substance gives an intensive green color which is very marked in comparison with the common green lying between the blue and the yellow. $\varphi = \div 112° 30'$ (111—114°), $\varrho = 14° 40'$ (14° 32′—14° 48′). The angle of extinction is found to be ÷ 18°, for the green, labradorizing substance for the blue c. ÷ 16° and for the colorless substance ÷ 14°.

30. Labrador.

A light grey feldspar, only partly labradorizing with a weak blue color. $\varphi = \div 112\,^1/_2°$, $\varrho = 14° 48'$; angle of extinction = 17°.

31. Labrador.

A grey feldspar with a strong labradorization showing the usual series from the colorless through blue and green to yellow. $\varphi = \div 110° 40'$ (108—113°), $\varrho = 14° 37'$ (14° 14′—14° 48′). The angle of extinction for the labradorizing substance is ÷ 18 ½°, for the colorless one it varies from ÷ 16 to ÷ 3.

32. Labrador.

This feldspar has a dark grey color with a strong blue or green luster without non-labradorizing parts. $\varphi = \div 110° 30'$ (109° 30′—111° 30′), $\varrho = 14° 40'$ (14° 16′—15° 4′). Angle of extinction = ca. ÷ 18°.

33. Sjösa.

From this locality I obtained from the Museum in Stockholm a small specimen of the material examined by Flink[1]. It is of the common dark grey color and shows a strong,

[1] l. c. p. 69.

deep blue labradorization over the whole substance. $\varphi = \div 110°$, $\varrho = 16° 38'$; the angle of extinction was given by Flink as $\div 18°$ and I have found the same value (17—19°). The specific gravity was determined by Flink to be 2.776.

34. Labrador.

A grey feldspar partly labradorizing with the common series of colors, from blue to green. $\varphi = \div 106° 30'$ (105—108°), $\varrho = 17° 40'$; the angle of extinction for the labradorizing substance is $\div 16° 30'$ (16—17°), for the colorless one (12—15°).

35. Ojamo.

This, the most resplendent among all labradorizing feldspars, has been described by various previous authors. Senff[1] describes the polygonally arranged colors, of which he gives a list containing 57 numbers which shows that the same series must recur many times and the feldspar, consequently, must consist of many strata of a somewhat differing composition. The measurements of the position of the labradorization have not, in my opinion, much value. Nordenskiöld[2] gives drawings of two plates, of which the one (fig. 1) shows a section of a crystal regularly built up of an inner, more basic part and an outer, more acid, with the labradorizing parts arranged in zones between these parts. Fig. 2 shows a crystal, where both the inner and outer parts seem to be acid, the basic substance being found in the middle parts of the ring system (the white zone f). Nordenskiöld has observed the very important property that this feldspar is labradorizing in two different directions, as will be described later on. The posi-

[1] Pogg. Ann. 17, 1829, p. 352.
[2] Pogg. Ann. 19, 1830, p. 179.

tion of the labradorizing lamellae, found by this author, cannot, according to my measurements, be correct. For the angle which is here called φ he finds a value of $\div 96°$ which is c. 12° smaller than the value found by me, and the angle ϱ is by Nordenskiöld determined to be 32° 46′, which value is also too large. Here it must be remarked, however, that Nordenskiöld is of opinion that the reflection is produced by some lamellae in the surface of the substance, and if by means of that value we calculate the position of the lamellae in the interior of the substance, we shall obtain the true position.

As material for my examination I had a large specimen from the Museum in Copenhagen which showed the labradorization rather indistinctly with irregularly arranged colors. Afterwards I obtained from the Museum in Helsingfors a cleavage piece where the colors showed more regular figures, and in which it was possible to examine the phenomenon in more details. What is essential is not the arrangement of the colors in more or less regular figures, but the series of colors, which is here more complicated than in any other feldspar. In sections nearly parallel to (010) we see as the first color, bordering the acid colorless substance, a green (sometimes a yellow), whereas the common blue colors are wanting. On closer observation we shall see that the blue ring really exists, but the lamellae producing it are turned round in such a manner that the blue (in some instances also the green) reflection is seen in a direction normal to both cleavage faces, as will be described later on under group c. On (010) we pass from the initial green color as usual to a yellow and thereupon to a red and violet color, but while the series of colors stops here in the feldspar from Siberia which is the only one

of the other labradorites which possesses a colorless basic part, the violet color in the feldspar from Ojamo is continued by a new series rather similar to the colors of the 3rd order of the Newton's rings, comprising a pure blue, a yellow, a green and a reddish one, before we reach the basic, colorless part. The position of the labradorizing lamellae is a little variable with the color, but as mean value I have found $\varphi = \div 107° 17'$ (103—111½°) and $\varrho =$ 19° 18′ (17° 40′—20° 43).

The angle of extinction on (010) was determined by Descloizeaux[1] to be ÷ 18° 30′—20° 10′, and by Schuster[1] to be ÷ 15°—÷ 17°. In spite of the long series of colors there is by far not so marked a difference between the angle of extinction in the different parts of the feldspar as is commonly the case. For the labradorizing part I have found ÷ 16½ on the acid side and ÷ 18° on the basic side, while for the colorless, acid substance I have found ÷ 13° to ÷ 15° and for the colorless, basic one ÷ 18°, there being no visible difference between that and the adjoining part of the labradorizing substance.

36. Mountmoniahme.

In the Museum of Copenhagen we have a specimen of a gabbroid rock for which the old label gives the said locality as situated in New York. I have not been able to find that place in the maps or in the literature, and the great similarity which exists between that feldspar and the following makes it probable that they may be identical. The labradorite, which forms large phenocrysts, is of a greyish black color and possesses a rather weak, blue labradorization in two different directions, which makes this

[1] Cited after the Handbook of Hintze, p. 1438 and 1439.

feldspar belong both to the group in question and to group b. In contrast to what was the case in the feldspar from Ojamo it is quite certain here that the same part of the substance labradorizes in both directions. If we observe a plate of the mineral, we see the two reflections forming quite irregular figures which are similar for both but not identical. There can be certain spots of the feldspar where one or the other of the two reflections are specially intensive, with a light greenish blue color, but for no of them is there any distinct series of colors. The measurements give very large variations because of the irregular structure of the feldspar substance and because of the weak and indistinct reflections which we obtain from the labradorizing lamellae. For the labradorization in question I have found: $\varphi = \div 105° 52'$ (99—117°) and $\varrho = 21° 6'$ (18° 40′—54° 44′). For the angle of extinction I have found the value of ÷ 18°, and there is no visible difference in that respect between the labradorizing and the non-labradorizing parts of the substance.

37. Sanarac Lake.

From the Museum in Washington I obtained a specimen from that locality situated in New York. As mentioned before, there is in all respects an almost perfect similarity between this feldspar and the former, and we have here the same labradorization in two directions. $\varphi = \div 103°$, $\varrho = 21° 20'$; the angle of extinction = ÷ 18° (17—18 ½°).

The labradorites of group a are in most instances of a rather uniform outer appearance. The color is mostly dark grey or almost black, and only some few occurrences (Ojamo and some of the specimens from Labrador) have an essentially lighter grey color. Most of the feldspars are only imperfectly transparent and include impurities of many

different kinds, mostly in the form of crystals or leaves of foreign minerals, as was especially described by Schrauff, which often produce an avanturization in different directions besides the labradorization. In other instances there seem to be included lamellae of other feldspars in the substance, which is especially distinct in the case of the feldspar from Russia which consists, in some parts, of a perfect perthite-like intergrowth of two different labradorites.

The colors of labradorization are, in that group, more variable than in any of the other groups of feldspar, and it is only in that group that we have a distinct connection between the the color of labradorization and the composition of the feldspar. In some instances we have, it is true, only a single color, mostly the blue, which shows nothing of special interest, but mostly we see a quite distinct series of colors, the arrangement of which is very variable. Sometimes they are arranged in very regular, crystallographical figures, and sometimes these are quite irregularly curved, but in all instances every color forms a perfect, closed ring, in such a manner that we can only pass from one color to another in a distinct order. The common system of colors is almost identical with the colors forming the second order of Newton's rings, viz:

colorless, acid substance
deep blue
light blue
green
yellow
reddish
violet
colorless, basic substance

The basic end of the series is, however, only found in the feldspar from Siberia, while the others mostly begin with the acid end and stop somewhere in the series.

An exception from the common rule is formed by the feldspar from Kasigianguit which has rings of reddish and yellow color intercalated between the blue and the green. The feldspar from Ojamo is, however, much more divergent from the others, as described above, the perfect series from that locality being the following:

colorless, acid substance
deep blue } light blue } the reflecting lamellae for these colors are turned round from the usual orientation to that of group c.
green
yellow
reddish
violet
blue
green
yellow
reddish
basic, colorless substance.

The position of the labradorizing lamellae cannot, in most cases, be determined very exactly as the cleavage faces are not very perfectly even and the reflection of the labradorization always forms a rather large, indistinctly bounded spot. It is very obvious, however, that there exist very characteristic differences between the positions of the different feldspars, and that in the projection (fig. 2) they form a rather regular line or zone of large extension, the difference between the two outermost feldspars (Kijew and Sanarac Lake) being c. 13° 45′. In most instances

the place of the labradorization is not exactly the same for the different colors, the outermost blue especially diverging from the others as was mentioned for the feldspar no. 23 from Labrador where the difference is most marked. In the other feldspars it is, however, so small that it can be neglected, and in the following list we only give the place of the labradorization for the main colors, together with the angle of extinction on (010) for the labradorizing parts of the substance.

	φ (÷)	ϱ	ext. (÷)
19. Kijew	132° 50′	9° 23′	19—21°
20. Vågefjärden	130°	9° 35′	20°
21. Ingermanland......	129°	9° 15′	18°
22. Labrador..........	122° 30′	10° 8′	20—21°
23. Labrador..........	116°	12° 50′	18—20°
24. Russia	117° 15′	13° 18′	16°
25. Siberia............	115°	13° 11′	18—20°
26. Labrador..........	110°	12° 25′	20°
27. Labrador..........	109° 30′	13° 11′	18°
28. Egersund..........	114° 10′	14° 32′	16—20°
29. Kasigianguit	112° 30′	14° 40′	16—18°
30. Labrador..........	112° 30′	14° 48′	17°
31. Labrador..........	110° 40′	14° 37′	18½°
32. Labrador..........	110° 30′	14° 40′	18°
33. Sjösa	110°	16° 38′	18°
34. Labrador..........	106° 30′	17° 40′	16½°
35. Ojamo	107° 17′	19° 18′	16½—18°
36. Mountmoniahme ...	105° 52′	21° 6′	18°
37. Sanarac Lake	103°	21° 20′	18°

The positions of the list are given in fig. 2 in such a manner that those which lie rather near are drawn together to one cross which represents the mean position of them.

We see that the locality of Labrador, which is the only one of all from which I have had many specimens at my disposal, is rather variable, the total difference between the two outermost specimens (nos. 22 and 34) being c. 9°. It is probable, of course, that a richer material from the other localities would give somewhat more variation in the results, but we should probably, however, not get very far from the line shown in the figure. As is commonly the case it is quite impossible here to express the positions of the labradorizing lamellae by any simple symbols. The line begins near the important zone (010) : ($\bar{1}$01) in the vicinity of the face ($\bar{1}$.12.1), afterwards it passes the other important zone (010) : ($\bar{2}$01) in the vicinity of the face ($\bar{2}$91) and ends near a face ($\bar{9}$.33.4) which lies in the same zone as the two other faces. For the three faces mentioned the following positions are calculated given in the projection used here:

	Albite		Anorthite	
	φ (÷)	ϱ	φ (÷)	ϱ
($\bar{1}$. 12. 1)	127° 41′	9° 16′	128° 33′	9° 27′
($\bar{2}$91)	107° 44′	19° 4′	108° 49′	19° 33′
($\bar{9}$. 33. 4)	103° 43′	22° 47′	104° 48′	23° 24′

The angles of extinction given in the above list show that the whole range of feldspars which belong to group a have compositions which fall within rather limited boundaries. The angle of extinction varies from ÷ 16° to ÷ 23°, to which would correspond a composition varying from 50 to 39$^1/_2$ molecular percent or from 48$^1/_2$ to 38 weight percent of albite (51$^1/_2$ to 62 anorthite). A comparison between these values and those obtained from the existing analyses will be given later on in connection with the feldspars of the two other gronps. There is no indication of any relation between the orientation of the la-

bradorizing lamellae and the composition of the feldspar, as will be seen from the list above, where the values of the angle of extinction are quite irregularly distributed.

For those feldspars which have their labradorizing parts bounded by a colorless acid or basic part, the angles of extinction on (010) are given in the following list.

	colorless, acid part	labradorizing part: blue	green	violet etc.	colorless, basic part
19. Kijew	÷ 10—18	÷ 19	÷ 21	—	—
22. Labrador ..	0—18	20	21	—	—
23. Labrador ..	13—17	18	—	÷ 20	—
25. Siberia	15—17	18	—	20	÷ 22—24
29. Kasigianguit	14	16	18	—	—
31. Labrador ..	3—16	18½	—	—	—
34. Labrador ..	5—12	16½	—	—	—
35. Ojamo	13—15	—	16½	18	18

The other feldspars of that group have mostly only one color of labradorization over the whole substance, and if they have colorless parts besides, they are not so perfectly developed that it is possible to ascertain any difference in extinction between the different parts. It seems to be probable, however, that the typical rule for those feldspars is that they possess a certain range of composition for every color, and that they will show no labradorization if they get more acid or basic. We most directly obtain the impression, that the feldspars, the composition of which is too acid or basic, are not able to labradorize at all. It seems, however, that the boundaries for the compositions which give the possibility for labradorization are not exactly the same in all instances, and there must, consequently, exist other factors than the composition which may play a role in producing these boundaries.

Group b.

To this rather small group belong the following feldspars:

36. Mountmoniahme.

This feldspar was described more closely under group 1 (p.). The labradorization in question is blue in different shades; $\varphi = 2° 40'$ $(2—3°)$, $\varrho = 28° 11'$ $(26° 40'—29° 30')$. The angle of extinction is $\div 18°$.

37. Sanarac Lake.

This feldspar, which is perhaps identical with the former, was described p. . $\varphi = 1° 40'$ $(1° 30'—2°)$, $\varrho = 28° 50'$ $(28° 40'—29°)$. The angle of extinction is $\div 18°$.

38. Stansvik.

The labradorite from Stansvik near Helsingfors was described and analysed by LEMBERG. From the Museum in Helsingfors I obtained a large specimen of that very interesting feldspar. It is of a reddish grey color and shows labradorization in two directions of which especially that normal to both cleavage faces, which will be treated later on, under group c, is very fine and possessed of almost all colors. The labradorization in the direction here in question is mostly rather weak, and is in a very regular manner connected with the other labradorization, so that only those parts of the substance which are possessed of that, also show the weaker reflection, but in many instances this is, certainly, so weak that it can hardly be observed. Where both reflections are seen, it is an absolute rule that they possess complementary colors, mostly in such a manner that those parts which give the strong yellow reflection give a rather weak blue in the other direction, but other combina-

tions are also sees in some instances. For the labradorization in question I have found the following position: $\varphi = 1°\,8'$ ($0°\,30'$—$1°\,40'$), $\varrho = 29°\,35'$ ($28°\,45'$—$30°\,6'$). The angle of extinction which does not vary with the color of labradorization, is found to be c. ÷ 16° but the determination is rather inexact as the structure of that feldspar is very irregular.

39. Keeseville.

From that locality, situated in New York, I obtained from the Museum in Washington a specimen of a labradorite rock, the larger individuals of which showed a rather weak, blue labradorization. It is not possible to get larger cleavage pieces, and the whole structure is very irregular, with curved cleavage faces, so that we cannot expect to obtain very good measurements. The feldspar is grey, the labradorization, as said, blue, and is found only in some parts. For φ I have found the value of 3°, for ϱ 26°. The angle of extinction is found to be ca. ÷ 19° (16—20°), and there is no visible difference between the labradorizing and the colorless parts.

40. Ekalugsuit.

From this locality, situated in the district of Egedesminde in Greenland, the Museum in Copenhagen possesses a small specimen of a labradorite which is mostly clear and transparent but sometimes also rather impure and differently colored. Besides the two common cleavage faces it possesses a very marked parting after a face which can easily be confounded with (010) as it forms almost the same angle with the base. On the goniometer we see, however, that the face in question mostly gives very bad reflections, and if

parts of it sometimes give single reflections we shall find that the positions of those are exceedingly variable. For the angle to basis I have found all values between 80 and 90°, and for that to (010) I have found values from 60 to 75°. To find the crystallographical symbol for such a face must beforehand be considered hopeless; the face ($\bar{7}42$) is the one which falls most closely in the region given by the above numbers, its angles to basis being 83° 51′ and to (010) 68° 32′ (for the albite).

The labradorization of this feldspar is one of the most brilliant and intensive of all known feldspars, and we have here the same series of colors, as was commonly found in the former group, viz. a dark blue, bounded by a colorless part, and thereupon a light blue and a green. For φ I have found the value 4° 15′ (4°—4° 30′) and for ϱ 27° 15′ 27° 10′—27° 20′). The angle of extinction of the labradorizing part I have determined to be ÷ 19° (18—20°); the colorless part is distinctly more acid, the angle of extinction going down, in some places, to values from ÷ 5 to ÷ 10°.

41. Søndeled.

From this Norwegian locality I obtained from the Museum in Kristiania a large cleavage specimen of a labradorite of a greyish white color. As regards labradorization this feldspar forms an analogy to that from Stansvik, as both of them labradorize in the direction here in question and in the direction of group c, and in both instances the color in one direction is complementary to that in the other. But while the feldspar from Stansvik showed a strong labradorization in the direction of group c and a rather weak in that of the group here treated, the opposite is the case with the feldspar from Søndeled. Here the labra-

dorization seen on (010) is very intensive, and the other is mostly very weak and is in many instances hardly observable. The color of the labradorization in question is in most instances greenish, yellowish or reddish, the blue color being essentially weaker than the others and forming only a narrow border between the green and the colorless. Besides these colorless parts there are, however, others which border directly on the green, yellow or red parts. $\varphi = 7° 5'$ ($7°$—$7° 15'$), $\varrho = 32° 52'$ ($32° 7'$—$33° 40'$). The angle of extinction of the labradorizing parts I have found to be ÷ 17° (16—17$^1/_2$°); the colorless parts bordering on the blue parts have an extinction of ÷ 13—16°, the other colorless parts have their extinction exactly together with the labradorizing ones.

The labradorites of group b are in most respects very variable. The color may be dark grey or lighter grey to almost white, or in one instance reddish grey and the degree of transparency may also be very different. The color of the labradorization is mostly blue, but in other instances it may be very variable; the series of colors is almost the same as that which was typical for the former group, but it is not so pronounced. The orientation of the labradorizing lamellae is given in the following list together with the angle of extinction on (010):

	φ	ϱ	ext. (÷)
36. Mountmoniahme	2° 40′	28° 11′	18°
37. Sanarac Lake.............	2° 40′	28° 50′	18°
38. Stansvik	1° 8′	29° 35′	16°
39. Keeseville	3°	26°	18°
40. Ekalugsuit	4° 15′	27° 15′	19°
41. Søndeled	7° 5′	32° 52′	17°

The picture given by these positions and drawn in fig. 2 is rather similar to those obtained by the former

groups; we see the crosses scattered over a small area, the five first lying nearer together and the sixth more apart. It is, as otherwise, quite impossible to give these positions any simple symbols; the first of them are not very far from the face $(04\bar{1})$, while the last cannot be expressed otherwise than by the complicated symbol $(1.\,22.\,\bar{7})$. For the two said faces are calculated the following positions:

	Albite		Anorthite	
	φ	ϱ	φ	ϱ
$(04\bar{1})$	0°	27° 15′	0°	27° 37′
$(1.\,22.\,\bar{7})$	6° 48′	32° 8′	6° 43′	32° 32′

The list of the angles of extinction show that the feldspars of the group b have almost the same composition as those of the main group, as they fall perfectly within the boundaries obtained for that group. There is no visible difference between the angles of extinction of the differently colored parts, the only rule being that the colorless part sometimes bordering on the extreme blue ring is distinctly of a more acid composition than the labradorizing part.

It is characteristic that only two of the labradorites of that group (Keeseville and Ekalugsuit) possess labradorization in only one direction; of the rest two (Mountmoniahme and Sanarac Lake) also possess the labradorization of group a, while two (Stansvik and Søndeled) labradorize in the direction of group c.

Group c.

While all the plagioclases hitherto considered possess a labradorization which is visible through the face (010), and the position of which can, consequently, be drawn on the projection fig. 2, I have found four labradorites which give

a reflection in a direction very near normal to both cleavage faces and which can not, therefore, be seen through any of them. They form the third group of the labradorites the numbers of which are, however, partially identical with some of the two former groups.

The measurement of the labradorization of these feldspars must of course be made by means of a ground face orientated nearly normal to both cleavages. The piece is placed on the goniometer in such a manner that the cleavage faces fall in the equatorial zone, and for the first meridian is chosen a face of (010). The more exact orientation is given on fig. 3 which also gives the signification of the values for φ and ϱ used in the following. The scale of the projection is the same as that of fig. 2.

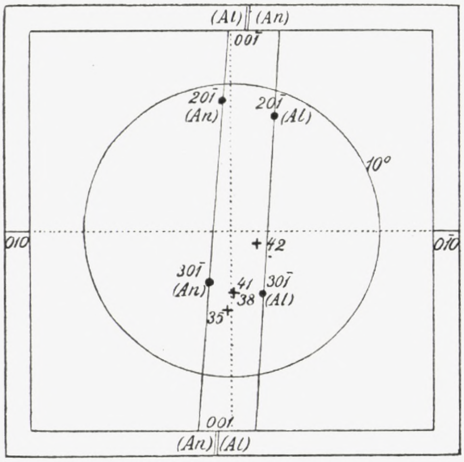


Fig. 3. Position of the labradorizing lamellae in the labradorites of group c. For further explanation see the text.

35. Ojamo.

As said above (p. 53) the feldspar from Ojamo shows the peculiar phenomenon that the blue ring which commonly, in the feldspars of group a, borders the acid colorless part, is not seen in the common direction, but the lamellae producing that color, and sometimes also those producing the green one, are turned round in such a manner that this feldspar also becomes a member of the group here

treated. The labradorization in question is mostly rather weak and for the orientation I have found the following values: $\varphi = 95°$ (84—100°), $\varrho = 5° 3'$ (4° 30′—5° 55′). The angle of extinction of the labradorizing part of that feldspar is, as stated above, ÷16½° to ÷18°; for the narrow band which labradorizes in the direction here in question and which is situated on the acid side of the system, the angle of extinction will probably be c. 16°.

38. Stansvik.

Characteristic of the feldspar which was described above (p. 61) is the peculiar phenomenon that it possesses labradorizations in two directions, and that the colors of both of them are complementary to each other. We find, in both directions, a rather complete series of colors, but while these were very weak for the labradorization after group b, that in question in most instances shows intensive and brillant colors. In some instances there is an arrangement of these colors in the common order (blue, green, yellow, red), but just as often the order of colors is quite irregular, and we can find instances where two colors, which commonly lie far from each other, border immediately on each other. And the irregularity is still greater if we consider the colorless parts which here in many places interrupt the colored parts and border soon on one and soon on another of the colors. For the orientation of the labradorization I have found the values: $\varphi = 84°$ (74—93°), $\varrho = 4° 14'$ (2° 56′—5° 31′). The angle of extinction is, as stated above, ÷16°, and there is no visible difference in this respect between the differently colored and the colorless parts.

41. Søndeled.

The feldspar from Søndeled, as described on p. 63, in most respects forms an analogy to the former, being in possession of the same two labradorizations with complementary colors. But here the labradorization in the direction of group b is very intensive and possesses all colors, while the labradorization in question is mostly very weak and only shows violet, blue or greenish blue colors. It is, of course, rather difficult to find specimens suited for measurements. I have found: $\varphi = 88°$ (87—90°), $\varrho = 4° 14'$ (3° 26' —4° 49'). The angle of extinction of the labradorizing part is, as formerly stated, ÷ 17°.

42. Skottvång.

This feldspar, which is perhaps the most brillant of all labradorizing feldspars, was described by Flink[1]. There exists only very little of it, but otherwise it would form an excellent gem. It is almost pure and transparent, colorless if seen through the cleavage faces and yellow if seen in the normal direction; the cleavages are very good. The labradorization is pure blue, in some parts rather weak but in others most intensive. $\varphi = 30°$ (10—60°), $\varrho = 1° 55'$ (1° 35'—2° 15'); the value of φ must, of course, be very inexact here because of the small value of ϱ.

Flink determined this feldspar to be an andesine of composition $Al_4\,An_3$ (= 57 Al), and his determination is based upon the following data: the specific gravity is found to be 2.698, the angle of extinction on (001) is ÷ 4¼° and that on (010) is ÷ 11¾°. I can confirm the measurements of Flink concerning the specific gravity and the extinction on

[1] Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. Upsala and Stockholm. Vol. 5, Nr. 10, p. 75.

(001), but none of these properties is very good for an exact determination of the feldspar, and I have therefore used the very scanty material for making three sections after (010), and in these I have found the following angles of extinction $\div 15° 5'$, $15° 30'$ and $16°$, as mean value nearly $\div 15° 30'$.

The four feldspars of group c have very little in common with the exception alone of the direction of the reflecting lamellae. The outer appearance of the feldspars is exceedingly variable and the color and intensity of the labradorization vary equally. In the following table are given the positions of the reflecting lamellae together with the angle of extinction on (010).

	φ	ϱ	ext. ($\div$)
35. Ojamo	95°	5° 3′	16°
38. Stansvik	84°	4° 14′	17°
41. Søndeled	88°	4° 14′	17°
42. Skottvång	30°	1° 55′	15$^1/_2$°

As regards the position of the lamellae we see the same phenomenon as in the other groups that they are distributed over a small area which is shown on the projection, fig. 3. The three first feldspars have positions which lie very near to each the other and to the face ($30\bar{1}$) for which the following positions are calculated (in the projection used here):

Albite		Anorthite	
φ	ϱ	φ	ϱ
64° 39′	4° 47′	113° 39′	3° 35′

For the labradorite itself the exact position cannot be calculated, as we have no good elements. The point lying halfway between the two given above will have the following position:

$$\varphi = 85° 29' \qquad \varrho = 3° 50'$$

and we see, consequently, that the feldspars from Stansvik and Søndeled have very nearly that position. The feldspar from Ojamo differs a little more, but the measurements for that feldspar are not very good, and if we had only these three examples of that group, we should conclude that the labradorization took place after the face $(\bar{3}01)$ which is the most simple of all found for any labradorization, although it is not known as outer face in any plagioclase. But the feldspar from Skottvång has a position which differs rather markedly from that face, and for ascertaining that I have measured 7 different specimens of that excellent feldspar, and I have obtained rather concordant values, as stated above. We must conclude, of course, that the lamellae of that feldspar cannot be orientated after $(\bar{3}01)$ but must be ascribed to some other face with very complicated indices, and the group of labradorites here treated must, consequently, follow the common rule that the labradorization is orientated after directions which cannot be expressed by any simple symbol.

The angles of extinction of the feldspars of group c are not very variable and show that they mostly fall inside the same boundaries for composition as were obtained for the other groups. The only one of these feldspars which belongs to that group alone, that from Skottvång, is perhaps a little more acid than any other and will, consequently, cause the acid boundary for the labradorizing labradorites to pass a little more to the albite side than that formerly obtained, and this class of feldspars would, consequently, have a composition lying between 49 and 38 weight percent of albite or between 51 and 62 percent of anorthite.

All the chemical analyses of the labradorizing labradorites which I have been able to find, are collected in the following list[1].

	K_2O	Na_2O	CaO	*Or.*	*Al.*	*An.*
1. Labrador	1.04	4.89	12.11	5.7	38.4	55.9
2. —	0.32	4.83	11.40	1.9	41.1	57.0
3. —	0.48	4.87	11.26	2.8	41.3	55.9
4. —	0.43	4·76	11.20	2.5	40.9	56.6
5. —	0	13.7	11.14	0	17.3	82.7
6. —	0.63	48.1	11.16	3.7	40.8	55.5
7. —	0.53	51.3	10.60	3.1	43.8	53.1
8. —	0.36	51.7	10.33	2.1	45.0	52.9
9. —	0.40	50.0	10.10	2.3	44.9	52.8
10. —	1.25	75.3	9.58	6.2	53.7	40.1
11. —	0.65	61.3	8.55	3.9	52.6	43.5
12. Kijew	0.71	44.1	11.37	4.1	38.1	57.6
13. —	0.42	46.2	11.23	2.5	40.2	57.3
14. Ojamo	0	55.0	9.87	0	48.7	51.3
15. —	0	62.5	8.48	0	55.7	44.3
16. Helsingfors	0.92	54.3	9.14	5.6	47.5	46.9
17. Egersund	0.60	3.90	11.70	3.8	35.4	62.0
18. Drummond	0.23	2.44	11.42	1.8	26.2	72.0
19. Mt. Marcy	0.92	4.37	10.80	5.6	38.5	55.9

On considering the table we shall see that most of the analyses given are in good accordance with the results obtained by the extinction. 12 of the 19 analyses fall within the boundaries for the composition given above, while the others are more or less divergent from it either to the acid or to the basic side. Of these the two, nos. 16 and 17, stand rather near to the composition given above, and by addition of the orthoclase to one or the other of the

[1] Cited after the handbooks of HINTZE and DOELTER.

main components the accordance will be still closer. The five remaining feldspars, nos. 5, 10, 11, 15 and 18, are so divergent from the others that no addition of the orthoclase will bring any closer accordance. On considering the analyses of them it will be obvious, that most of them, which are rather old, cannot be correct, as they give a composition impossible for any feldspar, the total equivalents of the oxides of *Na*, *K* and *Ca* being often very different from that for Al_2O_3. This is especially the case with the analyses nos. 5, 10 and 18, which may, therefore, be neglected in the following.

As regards the locality of Labrador the table of the extinctions given on p. 58 showed all values between ÷ $16^1/_2$° and ÷ 21° whereto correspond compositions of from c. $47^1/_2$ to 38 percent of albite ($52^1/_2$ to 62 anorthite). We see that 8 of the analyses are in perfect accordance with that result, and that only one of the more reliable analyses, no. 11, shows an essentially more acid composition. It is, however, not stated by Lemberg[1], who has made that analysis, that the feldspar in question is in possession of labradorization, and in that case there is no contradiction, as many of the specimens from Labrador consist, for a large part, of the acid, colorless substance.

The feldspar from Kijew belongs to the most basic of all the labradorizing feldspars, the composition obtained from the extinction being from c. 43 to 38 percent of albite (57 to 62 anorthite). The analyses give rather exactly the same composition, and the accordance would be still closer if we calculated the composition as a percentage of the two main components alone without considering the orthoclase, or if

[1] Zts. d. geol. Ges. 40, 1888, p. 645.

which is almost the same, we add half of the orthoclase to the albite and half to the anorthite.

For the feldspar from Ojamo the angle of extinction suggests a composition of the labradorizing part lying between c. 49 and 45$^{1}/_{2}$ percent of albite (51—54$^{1}/_{2}$ anorthite). There exist two old analyses by Bonnsdorff and Laurell[1], and of these one shows this composition, while the other is essentially more acid. The analyses, however, do not seem to be very reliable with their want of potassium and their excess of silica, as was pointed out by Descloizeaux[2]. If there exists any real difference between the two feldspars analysed, we must assume that the abnormal one (no. 15) belongs to the colorless, acid part of the crystal.

The feldspar from Helsingfors, which is, in all probability identical with that which was described above as originating from Stansvik, should according the extinction have a composition of c. 48$^{1}/_{2}$ albite (51$^{1}/_{2}$ anorthite); the analysis shows a little more acid composition which depends, however, to a rather large degree upon the placement of the potash component.

For the feldspar from Egersund we obtain from the angle of extinction, which cannot be determined very exactly, a composition of from c. 48$^{1}/_{2}$ to 40$^{1}/_{2}$ albite (51$^{1}/_{2}$—59$^{1}/_{2}$ anorthite). The analysis gives the result that the feldspar is essentially more basic, but it is very doubtful if we can rely upon this very old analysis[3] in which the amounts of SiO_2 and Al_2O_3 are too large in proportion to the oxides of *K*, *Na* and *Ca* to give the feldspar composition.

Of the two last feldspars in the list on p. 71, of which I

[1] Vet. Akad. Handl. Stockholm. 1853.

[2] N. Jahrb. Min. 1876, p. 711.

[3] By Kersten: Pogg. Ann. 63, 1844, p. 123.

have had no specimens for examination, that from Drummond has, as stated above, a composition quite impossible for any feldspar; the other, that from Mt. Marcy, has the normal composition of a rather basic, labradorizing feldspar.

The general result, which we obtain from the analyses cited, is, that they do not absolutely contradict the result obtained from the angle of extinction, that all the labradorizing feldspars for that class have a composition lying between c. 49 and 38 albite. These boundaries are, of course, not absolute, and may be moved a little in one direction or other but there seems necessarily to exist such boundaries, outside of which we have no labradorization.

The examination of the labradorization in plagioclases has given the result that this phenomenon is found only in two groups of them, having the composition of from c. $92^1/_2$ to $85^1/_2$ and from c. 49 to 38 weight percent of albite ($7^1/_2$—$14^1/_2$ and 51—62 anorthite). It is not, of course, possible to prove that other plagioclases are not able to labradorize, but there seems to be very small probability of that being the case. It is not possible for me to imagine what may be the cause of that peculiar restriction of the phenomenon to two rather small classes of the whole series, as the members of it are in all other respects essentially alike, the different physical properties varying gradually with the composition.

As regards the labradorization itself it is a much more uniform phenomenon in the plagioclases than in the orthoclase; the reflecting lamellae are in no instance directly visible

under the microscrope, and there is, of course, no transition to essentially coarser lamellae. Only in one instance (11. Bathurst) do we find lamellae of some foreign substance, possibly air, in the same direction as the labradorizing lamellae, but there is no transition between both and we get no explanation hereby of the labradorization itself with which the said lamellae seem to have nothing directly to do. The only means by which we can get to know something about the nature of the reflecting lamellae is an examination of the colors of labradorization.

In the foregoing we have described both all the different colors of labradorization found for the single occurrences and groups of the plagioclases and the more or less regular order in which they are arranged. Although the most common, blue colors of the plagioclases and the orthoclases have a certain resemblance to each other there is, however, one difference between both feldspars in that the colors of the plagioclase are more pure in so far as they never show that mixture with white which is so common in the orthoclase. And if we examine the colors by flat incidence of the light we will see that they are of an essentially different nature. The colors of the orthoclase will not undergo any visible alteration thereby, and we may conclude from this that they are not interference colors but of a more complicated nature. The colors of the plagioclases, on the contrary, by flat incidence in the common manner are altered to colors of an inferior order and they must, of course, be regarded as interference colors. They however, always, show, the peculiar phenomenon that the series of colors stop at the same deep blue which may, perhaps, be identical with the blue of the 2nd order, whereas we never see any trace of the colors of the first order.

If we observe the labradorization through a ground and polished face, we shall see only a slight alteration of the color by using flat incidense, whereas we obtain the great alteration if we observe the colors through a thin section normal to the lamellae, or, what gives the best result, through a glass prism placed upon the face of the feldspar ground almost in the direction of the lamellae, and with a drop of oil between the prism and the feldspar. By these means we effect that the light passes through the feldspar in a direction very nearly parallel to the lamellae, and the circumstance that such a direction is necessary for obtaining an essential reduction of the colors of interference makes it most probable that the reflecting lamellae consist of a substance of nearly the same reflection as the feldspar itself. It is, at all events, certain that the lamellae cannot consist of air, but I do not think it possible to ascertain anything more about their consistency by observation and all conclusions which we may draw concerning the matter are, indeed, very uncertain.

The most improbable seems to be that the inclosed lamellae should consist of some foreign mineral. Such inclusions are very common and produce the phenomenon called avanturization, and we might, of course, very well imagine that the same inclusions could be of essentially smaller dimensions, but, as mentioned in the beginning, these inclusions are orientated quite differently from the lamellae producing the labradorization, as they have mostly, in every single feldspar, several different directions which are mostly parallel to rather simple symboled faces, and the existence of the avanturization is not at all confined to a small part of the whole series of the plagioclases. On the other side it is very difficult to imagine how any regular intergrowths

of different feldspars would be able to produce the phenomenon in question, and especially what the feldspars could be. We are accustomed to consider the whole plagioclase series as perfectly isomorphous, and there are no other properties which give us any sign of the opposite. The circumstance that some of the labradorites possess a regular series of colors of labradorization with the higher interference colors towards the basic side of the labradorizing region would suggest, perhaps, that the reflecting lamellae consisted of the more basic feldspar and were wedge-shaped, getting gradually broader towards the basic side, but we would in that manner obtain equally wedge-shaped lamellae of the more acid feldspar getting broader towards the acid side, and these would very probably produce a series of colors in the opposite direction.

That the labradorization should be produced by an immixture of some other feldspar than the main components themselves is still more improbable. There is in most plagioclases a rather small amount of potash, and perhaps it would be found in all, if the analyses were quite correct, but the amount of that component is almost always so small that we must assume that it may be perfectly soluble in the main components. Furthermore we find no more potash in the labradorizing feldspars than in the others, and in such instances where we find the potash feldspar as visible intergrowths in the plagioclase as in the antiperthites, we find the lamellae mostly orientated in the same manner as in the perthites themselves, after the same steep orthodoma. And it seems to be still more improbable that the lamellation should be produced by some of the rarer forms of feldspar, as the baryum feldspar or the carniegiegite,

as the analyses only in a few instances give any indication of the existence of them.

It must, of course, be considered perfectly enigmatic what can produce the labradorization in the plagioclases, and equally impossible to explain is the peculiar orientation of the lamellae which produce that phenomenon. As shown above there are four main directions, one for the peristerites and three for the labradorites, and everyone of these main directions consists of a group of rather close lying single directions which are, however, mostly so far distant from each other that they may be distinguished with certainty. In no instance is it possible to ascribe the position of the lamellae to any simple symbol although they are, in some instances, rather near to such a face. It is characteristic, that the lamellae are in most instances orientated in such a manner that the labradorization is visible through (010) but there are some few feldspars (group c) which labradorize in a direction almost normal to that face. It is not possible to find any cause for the orientation of the lamellae in these peculiar directions, and there is no other property, neither crystallographical nor optical, which can be connected with them.

While the peristerites all belong to the same system, labradorizing in the same main direction, we have in the labradorites three groups with three essentially different directions. Most of the labradorites only possess a labradorization after one of these directions, but there exist some feldspars which labradorize after two of them and all possible combinations of the three are found. Each of these combinations behaves in a very characteristic manner, differently from the others: in the feldspars belonging at the same time to groups a and c it is different parts of the substance which possess the two labradorizations in

such a manner that that part of the feldspar which shows the usual blue color in the begining of the series has its lamellae turned in another direction than those giving the other colors, but in the two other combinations the same parts of the substance show both labradorizations. There is however, the essential difference between them that the feldspars possessing labradorization in the directions of groups a and b show the same, blue color in both directions, while those belonging at the same time to groups b and c show complementary colors in both directions.

Among all other minerals I have not succeeded in finding any instance of labradorization which was in all essential respects identical with that of the feldspars. Only in one mineral the phenomenon has a rather great similarity to that of the feldspars. This is the gedrite from Avisiarfik in Greenland[1]. This mineral possesses a luster of a fine blue, or sometimes yellowish or reddish color, and the substance is perfectly homogeneous as it is not possible to observe any reflecting intercalations under the microscope. The lamellae are orientated exactly to the face (010) and that is the essential difference from the labradorization of the feldspars, which are always orientated after a direction to which no simple symbol can be given. As the gedrite is rhombic we shall see, however, that there is no other possibility for the orientation of one system of lamellae than in the direction of one of the three pinacoids.

[1] Described in "Mineralogia Groenlandica," Medd. Grønl. 32, 1905, p. 400.

Forelagt paa Mødet den 4. Maj 1923.
Færdig fra Trykkeriet d. 11. Sept. 1924.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

3. BIND (Kr. 13,75):

		Kr. Ø.
1.	Thorkelsson, Thorkell: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2.	Pál, Julius: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3.	Weber, Sophus: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4.	Weber, Sophus: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5.	Juel, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6.	Juel, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7	Rørdam, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8.	Mollerup, Johannes: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9.	Brønsted, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10.	Nielsen, Niels: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11.	Hansen, H. M. und Jacobsen, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12.	Hevesy, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13.	Hevesy, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14.	Fogh, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15.	Fogh, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75
16.	Nielsen, Niels: Sur la généralisation du problème de Fermat. 1921	0.80
17.	Larsen, Valdemar: Bertrands Problem. 1921	1.25
18.	Weber, Sophus: En Luftstrøms Indflydelse paa et Legemes Fordampningshastighed. 1921	0.60
19.	Weber, Sophus: Psychrometrets Teori. 1921	0.50
20.	Faurholt, Carl: Über die Prozesse »$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$« und »$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$«. 1921	3.75

4. BIND (Kr. 13,20):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2.	Jacobsen, C. & Olsen, Johs.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922	0.60
3.	Nørlund, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4.	Brønsted, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5.	Pedersen, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922	0.70
6.	Prytz, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922	0.75
7.	Pedersen, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8.	Bøggild, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9.	Wiedemann, E. und Frank, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10.	Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2.	Kampé de Fériet, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3.	Hansen, H. M., Takamine, T., and Werner, Sven: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4.	Nielsen, Niels: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5.	Nielsen, Niels: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25
6.	Kloosterman, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923	1.00
7.	Nielsen, Niels: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923	0.75
8.	Hansen, H. M. and Werner, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923	0.60
9.	Gjaldbæk, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924	0.60
10.	Hartmann, Jul.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924	1.25
11.	Bjerrum, Niels, Unmack, Augusta und Zechmeister, László: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924	1.10
12.	Nielsen, Jakob: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924	1.00

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser **VI**, 4.

OM ELEKTRISKE GNISTER

II. EKSPERIMENTELLE UNDERSØGELSER OVER GNISTFORSINKELSE OG GNISTDANNELSE

AF

P. O. PEDERSEN

MED 7 TAVLER

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

Indledning.

I El. Gn. I[1] var det forudsat, at El. Gn. II skulde bringe nogle teoretiske Betragtninger over Gnistens Dannelsesmaade. Det har imidlertid vist sig, at Opstillingen af en ny Gnistteori, af hvilken der paa andet Sted[2] er givet nogle foreløbige Antydninger, krævede yderligere Undersøgelser til Klarlæggelse af visse fundamentale Forhold vedrørende Gnistens Dannelsesmaade. Da disse Forsøg har antaget et ret stort Omfang, har vi fundet det rigtigst at samle Resultaterne af dem i en særlig Afhandling.

1. Gnistforsinkelse i inhomogene Felter.

Den minimale Forsinkelses Afhængighed af Feltets Fordeling langs Gnistvejen.

Det er i El. Gn. I vist, at Gnistforsinkelsen foruden af Luftartens Natur og Tryk i Hovedsagen kun afhænger af Feltstyrken og kun i ringe Grad eller slet ikke af Gnistlængden, i hvert Fald naar Feltintensiteten har omtrent samme Værdi langs hele Gnistvejen. Det næste Spørgsmaal er nu, om Feltets Styrke spiller samme Rolle overalt langs Gnistvejen, eller om det særlig er dens Værdi i visse Punkter af denne — f. Eks. ved Katoden eller Anoden — det

[1] Om elektriske Gnister I. Vid. Selsk Math.-fys. Medd. IV. Nr. 10. 1922. (Betegnes i det følgende El. Gn. I.)

[2] »Förhandlingar vid andre nordiska elektroteknikermötet i Göteborg 1923«. Teknisk Tidskrift. Häft. 40, p. 174—184. Stockholm 1923. (Betegnes El. Gn. 1923).

kommer an paa. De foregaaende Undersøgelser, der har vist den store Indflydelse af Beskaffenheden af Katodens og Anodens Overflader, kunde tyde paa, at det især var Feltstyrken ved enten Katode eller Anode eller begge Steder, der var afgørende. For at faa dette Spørgsmaal klarlagt, har vi anstillet de nedenfor beskrevne Forsøgsrækker, hvortil er anvendt det i Fig. 1. viste Elektrodepar.

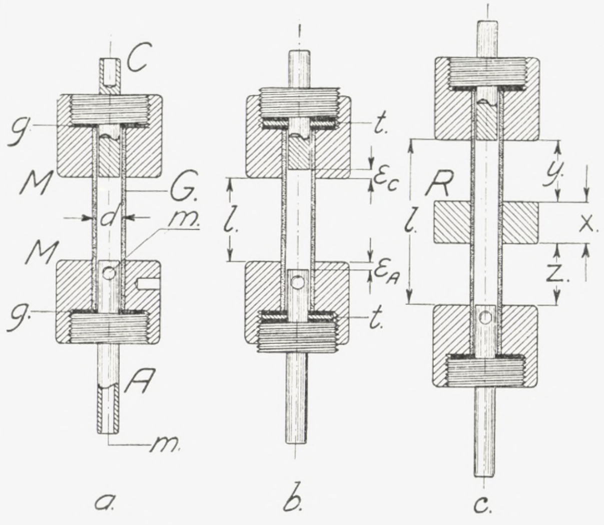


Fig. 1. Elektrodepar. *C* Katode. *A* Anode.
Gnistlængde $= l + (\varepsilon_C + \varepsilon_A)$. Rørets indre Diameter $d = 6$ mm.

Gnistudladningen foregaar i det viste Glasrør *G* (se Fig. 1 a), hvis Ender er fastkittede i de cylindriske Messingbøsninger *M*, i hvis yderste Ender selve Elektroderne, *C* og *A*, er fastskruede. Disse er ogsaa af Messing og ender i Cylindre, der med ganske ringe Spillerum passer ind i Glasrøret. De aktive Dele af disse Elektroder dannes af de mod hinanden vendende plane Endeflader inde i Røret, og Forholdene er saaledes afpassede, at disse Endeflader kan bringes til at falde nøjagtig i Plan med de mod hinanden vendende Endeflader af Cylindrene *M* (se Fig. 1 a).

Feltet bliver i saa Fald meget nær konstant langs hele Gnistvejen. Tætheden mellem Gnistrummet (Glasrørets Indre) og den omgivende Luft er tilvejebragt ved Hjælp af Gummiskiverne *g*, og Udpumpningen af Gnistrummet sker gennem Kanalen *mm* i Anoden,

Ved Hjælp af dette Apparat kan man bestemme Gnistforsinkelsen τ^s Afhængighed af Lufttrykket p i Gnistrummet, idet man holder Primærgnistens Længde L og den undersøgte Gnists Længde l konstant. Man faar dog kun regelmæssige, konstante Resultater, hvis man sørger for forud for hver ny Udladning omhyggelig at fjerne alle elektriske Ladninger fra Glasrørets Vægge, hvilket bedst sker ved Hjælp af et Stykke rent Gace, der er vædet i ren Æter. En saadan Rensning er foretaget ved de i det følgende omtalte Forsøg.

Holdes Katoden »ren« faas da (τ_{min}, p)-Kurver, der ganske svarer til de i El. Gn. I, Fig. 14 viste. Ved ren forstaas her, ganske i Overensstemmelse med El. Gn. I, § 4, at Elektrodens aktive Endeflade er omhyggelig afpudset med fuldstændig rent Karborundumpapir.

Ved disse Forsøg var, som nævnt, Feltintensiteten meget nær den samme over hele Gnistvejen. Den tilsvarende minimale Forsinkelse — altsaa Forsinkelsen for ren Katode — betegnes i det følgende ved τ_{min}. Vi gaar dernæst over til at undersøge Indflydelsen af en Inhomogenitet i Feltet, idet vi ved disse Ændringer i Feltfordelingen holder Lufttrykket p, Afstanden l mellem Cylindrene M og Primærgnistens Længde L konstante.

Den første af de Metoder, der er benyttet til Frembringelsen af Inhomogenitet i Feltfordelingen, er angivet i Fig. 1 b og bestaar i, at Katoden eller Anoden trækkes et Stykke, ε_C eller ε_A tilbage i Forhold til de plane Endeflader af Me-

talcylinderne *M*. Herigennem formindskes Feltintensiteten ved vedkommende Elektrodes Overflade, desto mere jo større ε er i Forhold til Rørdiametren *d*. Resultaterne af en Række saadanne Forsøg er angivet i Fig. 2 og 3.

I Fig. 2 viser den fuldt optrukne Kurve *ab* τ^{s} Afhængighed af Anodens Tilbagetrækning ε_A under Forudsætning af, at Katoden er ren og ikke trukket tilbage ($\varepsilon_c = 0$). Man ser, at Gnistforsinkelsen i saa Fald er praktisk talt uafhængig af Anodens Tilbagetrækning, altsaa af Feltintensiteten ved Anodens Overflade.

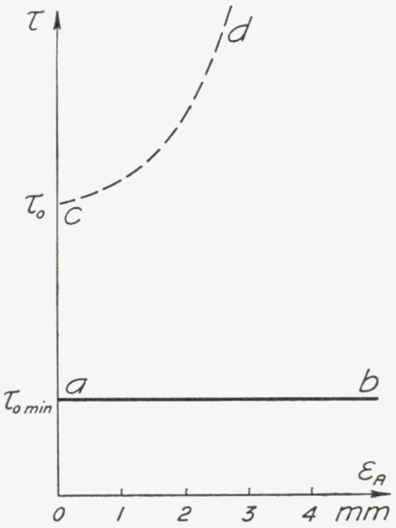


Fig. 2. Skematisk Fremstilling af Forsinkelsens Afhængighed af Anodens Tilbagetrækning ε_A. Kurve *ab* gælder for ren Katode i Normalstilling ($\varepsilon_C = 0$) ($l = 20$ mm). Kurve *cd* for Katode enten fedtet eller stærkt tilbagetrukket eller begge Dele.

Paa tilsvarende Maade viser den fuldt optrukne Kurve *abc* i Fig. 3 Forsinkelsens Afhængighed af Katodens Tilbagetrækning ε_c under Forudsætning af, at baade Katode og Anode er rene og den sidste ikke trukket tilbage ($\varepsilon_A = 0$). Det fremgaar heraf, at Gnistforsinkelsen vokser stærkt med tiltagende Tilbagetrækning af Katoden, altsaa med aftagende Feltintensitet ved denne.

Ved de foregaaende Forsøg var Katoden ren og kun den ene Elektrode trukket tilbage; er dette ikke Tilfældet, stiller Forholdene sig en Del anderledes. Er Katoden saaledes enten fedtet eller stærkt tilbagetrukket — eller begge Dele — vil Forsinkelsen τ_0 for $\varepsilon_A = 0$ være langt større

end $\tau_{0\min}$ (se Fig. 2), og den vil desuden nu være i høj Grad afhængig af Anodens Stilling, idet den, saaledes som Kurve *cd* antyder, vokser meget stærkt med ε_A, altsaa med aftagende Feltintensitet ved Anoden.

Er Katoden derimod ren, saa har det ingen Indflydelse paa Forsinkelsen, om Anoden er ren, fedtet eller tilbagetrukket, saalænge Katodens Tilbagetrækning kun er ringe. For store Værdier af ε_c bliver τ derimod, som Fig. 3 Kurve *bd* viser, meget større, end den vilde være, hvis Anoden var ren og $\varepsilon_A = 0$.

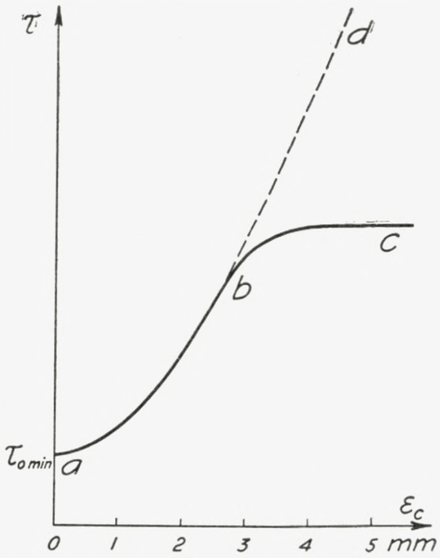


Fig. 3. Skematisk Fremstilling af Forsinkelsens Afhængighed af Katodens Tilbagetrækning ε_c. Kurve *abc* gælder for ren Katode og ren Anode i Normalstilling ($\varepsilon_A = 0$) ($l = 20$ mm). Kurve *abd* for Anoden enten fedtet eller stærkt tilbagetrukket eller begge Dele.

En Sammenligning mellem det her anførte og de i El. Gn. I § 6 meddelte Resultater viser, at Tilbagetrækning af Elektroderne har en lignende Indflydelse paa Gnistforsinkelsen som en Forurening af disse.

Disse Forsøg tyder stærkt paa, at det for ren Katode er Feltet ved denne, det kommer an paa. Er Katoden derimod fedtet eller tilbagetrukket, er det særlig Feltet ved Anoden, der spiller en Rolle. For yderligere at belyse disse Forhold har vi anstillet følgende Forsøgsrække.

Over Glasrøret skydes en Messingring *R* med Længden *x*. Ringens Afstand fra henholdsvis Katode og Anode betegnes ved *y og z* ($x + y + z = l$, se Fig. 1 *c*). Baade Katode og

Anode befinder sig i deres normale Stilling ($\varepsilon_C = 0$, $\varepsilon_A = 0$). Vi gaar nu over til at undersøge, hvilken Indflydelse Ringens Længde og Stilling har paa Gnistforsinkelsen. Vi holdt under disse Forsøg baade Lufttrykket p og Gnistlængden l konstante, og baade Katode og Anode var rene.

Vi undersøgte først Forholdene for Ringen anbragt midt paa Røret, altsaa for $y = z$, medens Ringens Længde varieredes. Resultatet af en saadan Forsøgsrække er angivet i den fuldt optrukne Kurve i Fig. 4. I dette Tilfælde var $l = 40$ mm og $p = 5$ mm Hg, medens Ringens Længde varieredes mellem 0 og 30 mm. Primærgnistlængden var 4 mm. Ved denne Opstilling formindskes Feltintensiteten meget stærkt ved Rørets Midte, medens den forøgedes paa samme Maade ved begge Ender, altsaa ved Katode og Anode. Det fremgaar af Fig. 4, at Forsinkelsen formindskes meget betydelig, idet den for $x = 0$ (uden Ring) udgjorde $\tau_0 = 7{,}4 \times 10^{-8}$ Sekund, medens den for $x = 30$ mm kun var $\tau_0 = 2{,}3 \times 10^{-8}$ Sekund. (De ved (τ_0, x)-Kurven indtegnede Punkter giver et Begreb om den Sikkerhed, hvormed Maalingerne kan udføres). Til Sammenligning viser den punkterede Kurve det omtrentlige Forløb af Gnistforsinkelsen under Forudsætning af, at Gnistlængden l formindskes med Ringens Længde, altsaa til Værdien $(l - x)$. Man ser af Fig. 4, at denne sidste Kurve

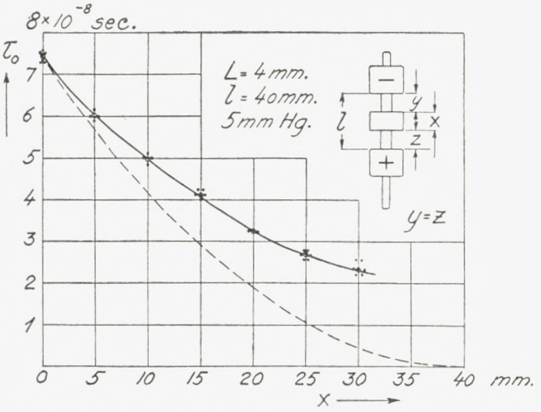


Fig. 4. Den fuldt optrukne Kurve giver Forsinkelsens Afhængighed af Ringens Længde x under Forudsætning af, at Ringen er anbragt midt mellem Katode og Anode.
Den punkterede Kurve viser Forsinkelsen under Forudsætning af, at Gnistlængden l formindskedes til $(l - x)$.

— selvfølgelig — ligger lavere end den med Benyttelse af Ringen optagne (τ, x)-Kurve.

I det ovenfor beskrevne Forsøg formindskedes Feltintensiteten stærkt ved Rørets Midte og forøgedes ved Katode og Anode. Vi gik dernæst over til at undersøge Indflydelsen af Ringens Stilling, idet dennes Længde holdtes konstant. Det viste sig da, at τ er uafhængig af Ringens Stilling paa Røret, saalænge Afstanden y mellem Ring og Katode ikke er under 2 à 3 mm. Anbringes Ringen endnu tættere ved Katoden, stiger Gnistforsinkelsen ret stærkt, saaledes som antydet ved den fuldt optrukne Kurve i Fig. 5. Er Anoden fedtet, vokser, som vist ved den punkterede Kurve i Figuren, Gnistforsinkelsen endnu stærkere, naar Ringen anbringes tilstrækkelig nær ved Katoden. Gnistforsinkelsens Forøgelse ved at Ringen anbringes ganske tæt ved Katoden, skyldes uden Tvivl, at Feltintensiteten ved denne gaar meget ned, naar Ringen kommer tæt til Katoden.

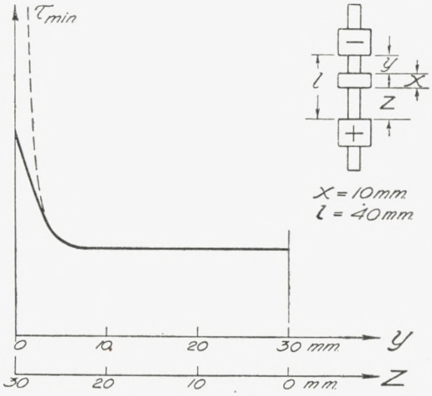


Fig. 5. Gnistforsinkelsens Afhængighed af Ringens Stilling. Den fuldt optrukne Kurve gælder for ren Anode, den punkterede for fedtet Anode

De ovenfor omtalte Forsøg er ikke alene foretaget ved forholdsvis lave Tryk, men der er udført Kontrolmaalinger for $p = 200$ mm Hg, og disse Maalinger viste, at Forløbet af Forsinkelsens Afhængighed af Feltets Fordeling i alt væsentligt er det samme ved højere Tryk.

Disse Forsøg viser tydelig, at G n i s t f o r s i n k e l s e n f o r p l a n e l l e r s v a g t b u e t K a t o d e o g A n o d e i f ø r s t e L i n i e e r a f h æ n g i g a f F e l t i n t e n s i t e t e n v e d E l e k-

troderne og kun i ringe Grad af Feltintensiteten langs Resten af Gnistvejen. Er Katoden ren, er det endda kun Feltintensiteten ved denne, der spiller en Rolle, medens Feltintensiteten ved Anoden er uden Betydning.

Det fremgaar endvidere heraf, at for ren — plan eller svagt buet — Katode er Forsinkelsen desto mindre, jo større Feltkraften er ved Katoden.

I de foregaaende Forsøg var Feltet ved Katoden og Anoden nogenlunde homogent, idet baade Katode og Anode var plane. Gaar vi over til Elektrodeformer med stærkt divergerende Felt, som f. Eks. Spidser eller tynde Traade, stiller Forholdet sig helt anderledes. Dette er allerede omtalt i El. Gn. I for Spidsers Vedkommende, men vi har fundet det ønskeligt ogsaa at udstrække Undersøgelsen til cylindriske Gnistbaner med en forholdsvis tynd indre Cylinder. Det anvendte Apparat er vist i Fig. 6. Vi har her, ganske paa samme Maade som i El. Gn. I, bestemt de korresponderende Gnistlængder — d. v. s. Gnistlængder, der giver samme Forsinkelse — for denne Gnistbane (l_2) og for en homogen Gnistbane (l_1) bestaaende af to kugleformede Elektroder. Resultaterne af disse Forsøg er samlede i nedenstaaende Tabel, hvori vi for Oversigtens Skyld tillige har medtaget nogle af de allerede i El. Gn. I meddelte Resultater.

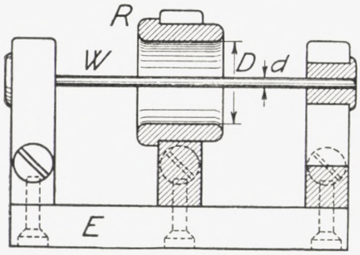


Fig. 6. Gnistbane med cylindriske Elektroder, nemlig Traaden *W* og Ringen *R*. *E* er en Ebonitplade

Det i El. Gn. I fundne Resultat, nemlig at Forsinkelsen er mindst, naar den Elektrode, der har den mindste Krumningsradius — hvor Feltet følgelig divergerer stærkest —

Tabel 1.

Forholdet mellem korresponderende Gnistlængder i homogene (l_1) og inhomogene Felter (l_2).

Homogent Felt		Inhomogent Felt		$\frac{l_2}{l_1}$	
Katode	Anode	Katode	Anode		
Kugle	Kugle	Naalespids	Naalespids	1,34	Se El. Gn. I.
»	»	Kugle	Naalespids	1,33	
»	»	Konus	Konus	1,31	
»	»	Kugle	Konus	1,23	
»	»	Naalespids	Kugle	1,03	
»	»	Konus	Kugle	1,04	
»	»	Ring, 20 mm	Indre Cyl. 2 mm	1,32	
»	»	Ring, 20 mm	Indre Cyl. 5 mm	1,12	
»	»	Indre Cyl. 2,0 mm	Ring 20 mm	1,06	
»	»	Indre Cyl. 5,0 mm	Ring 20 mm	1,06	

gøres til Anode, bekræftes saaledes ogsaa af de med Cylindergnistbanen foretagne Forsøg. Forklaringen af dette Resultat, der synes at staa i saa skarp Modsætning til de Resultater, der foran fandtes for plane eller svagt buede Elektroder, vil først kunne gives sammen med Udviklingen af Teorien for Gnistdannelse i hurtig opvoksende Felter.

2. Gnistvej i homogene og inhomogene Felter ved højere Tryk.

Det er velkendt, at lange elektriske Gnister som Regel ikke følger en ret Linie, men kan have et ret uregelmæssigt Forløb. Det er i saa Henseende tilstrækkeligt at henvise til Lynet. Selv for meget kortere Gnister vil der ofte vise sig en vis Diskontinuitet i Gnistens Udseende, og saa-

danne Tilfælde findes da ogsaa beskrevne i den ældre Literatur.[1] De meddelte Oplysninger er dog ret ubestemte. Fotografiske Optagelser af relativt korte Gnister i omtrent homogene Felter, der viser tydelige Diskontinuiteter, foreligger os bekendt ikke.

Da vore Betragtninger over Gnistens Dannelsesmaade imidlertid førte os til det Resultat, at Gnisten maatte have en vis Tilbøjelighed til at foretage »Sidespring«, saaledes at Gnistvejen kommer til at bestaa af en Række omtrent parallele Elementer, anbragte efter hverandre, men forskudt lidt i Forhold til hinanden, fandt vi det rigtigst at optage en Række Gnistbilleder til Belysning af dette og andre Forhold, idet vi i første Linie interesserede os for Gnistdannelse under Paavirkning af hurtigt opstaaende, stærke Felter, og derfor som Regel — hvor andet ikke udtrykkelig fremhæves — benyttede den i Fig. 7 viste Opstilling. *L* er Primærgnisten, *l* den undersøgte (fotograferede) Gnist. Hvor intet andet er bemærket, er Elektroderne rene, jfr. El. Gn. I, § 4.

Har Kondensatoren C_2 i Fig. 7 en Kapacitet paa nogle Hundrede cm eller derover, faar man meget lyskraftige Gnister af det paa Plan I, 14 viste Udseende, der vel

[1] Saaledes siger M. Faraday: Experimental Researches in Electricity (1838) Nr. 1422: » . . . the sparks . . often have faint or dark parts in their course, when the quantity of electricity passing is not great«. I denne Sammenhæng kan ogsaa nævnes A. Toepler: Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung: Pogg. Ann. 134. p. 198 o. f. 1868, hvori det vises, at den af Gnisten opvarmede Luftkanal kort efter Gnistens Dannelse ikke har et regelmæssigt, glat Forløb. Sammenlign hosstaaende to Figurer A og B, af hvilke A svarer til Tilstanden 0,00012 Sekund og B til ca. 0,0002 Sekund efter Gnistens Dannelse.

Fig. A.

Fig. B.

ikke gaar helt retlinet over fra den ene Elektrode til den anden, men hvor alle Detailler imidlertid er udvidskede paa Grund af den relativt store Elektricitetsmængde, der er strømmet gennem Gnisten og i Virkeligheden har ført denne over i Buestadiet.

Man kan dog undtagelsesvis, saaledes som Pl. I, 15 viser det, ogsaa paa denne Maade faa Gnister, der giver et tydeligt Indtryk af, at Gnistvejen kan have et meget uregelmæssigt Forløb; men finere Detailler kan man derimod ikke faa fat i. Hertil er det nødvendigt, at man gør Kondensatoren C_2 meget lille, saaledes at dens Kapacitet kun bliver nogle faa cm. Herved begrænses den Elektricitetsmængde, der passerer Gnisten; man undgaar herved den af Buedannelsen foraarsagede Udviskning af Diskontinuiteterne, men Gnisten bliver samtidig ret lyssvag, saaledes at man maa benytte et meget lysstærkt Objektiv ved Fotograferingen.

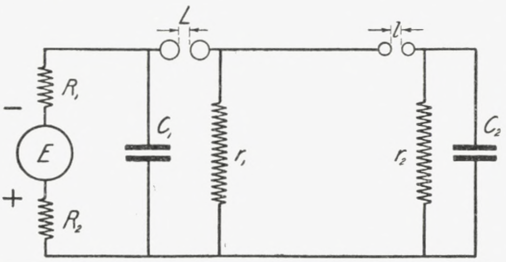


Fig. 7. Skematisk Diagram af den ved Optagelsen af Billederne paa Plan I-VI og VI-VII benyttede Forsøgsopstilling. R_1, R_2, r_1 og r_2 meget store Modstande paa flere Megohm (Grifler). C_1's Kapacitet ca. 2000 cm; C_2's som Regel kun nogle faa cm.

Pl. I, 1—13 viser en Række af saadanne Optagelser for voksende Længde af den undersøgte Gnist. Det ses, at Gnistvejen baade kan have et meget regelmæssigt jævnt Forløb — som paa Pl. I, 1, 2, 10, 11 og 13 —, dels et udpræget uregelmæssigt og kroget Forløb, — som paa Pl. I, 4, 5, 6, 8 og tildels 12 —. Fælles for alle Billeder er, at Lysintensiteten er størst umiddelbart ved Katoden, ligesom Gnistens »Tykkelse« ofte er mindst ved denne;

dette er saaledes i udpræget Grad Tilfældet med Pl. I, 10 og 11.

Det er imidlertid muligt at opnaa endnu skarpere Diskontinuiteter i Gnistbilleder, og af saadanne er der paa Plan II er vist nogle.[1] Det fremgaar heraf, at Gnistvejen, baade hvad Forløb og Lysintensitet angaar, kan udvise meget skarpt begrænsede Diskontinuiteter, se saaledes Pl. II, 2—7, 9—10, 13—14 og 16. Men samtidig kan der ogsaa forekomme een eller flere samtidige ganske »bløde« og jævnt forløbende Udladninger, som f. Eks. Pl. II, 8. Er den undersøgte Gnists Længde i Nærheden af den maksimalt opnaaelige, vil Gnistvejen som Regel have et ret kontinuerligt Forløb og ofte være omgivet af en lysende Kappe, se saaledes Pl. II, 11. Ofte vil Gnistvejen frembyde en udpræget Diskontinuitet i Nærheden af Katoden, som paa Pl. II, 1 og 4. I næsten alle Tilfælde, hvor Gnisten gør Sidespring, vil Forbindelsen mellem de forskudte Dele være svagere lysende end disse, se f. Eks. Pl. II, 10 og 13.

Vi har undersøgt, hvorvidt Diskontinuiteterne i Gnisten er et Fænomen, der kun fremkommer ved Tryk, der ligger i Nærheden af Atmosfærens, idet vi dels har taget nogle Gnistfotografier ved Tryk, der var betydelig lavere, dels ved Tryk, der laa en Del over Atmosfærens. Det ser nærmest ud, som om Diskontinuiteten har et Maksimum i Nærheden af Atmosfæretryk; gaar man betydelig under, f. Eks. ned til $p = 400$ mm Hg, bliver Gnisterne bløde og uden skarpe Diskontinuiteter, se saaledes Pl. III, 1—6. Ogsaa ved højere Tryk bliver Gnistens Udseende ret kontinuerlig, hvad vistnok i nogen Grad skyldes, at Lysintensiteten bliver saa stor, at de i Udstrækning smaa Diskontinuiteter, der i dette Tilfælde kan være Tale om,

[1] En Del af de finere Detailer er desværre gaaet tabt i Reproduktionen.

sløres. Eksempler paa Gnistbilleder ved højere Tryk er vist paa Pl. III, 18—25.

Vi har tillige undersøgt Gnistens Diskontinuitet i forskellige Luftarter, nemlig i Brint, Ilt, Kvælstof og Kulsyre. En Del af disse Optagelser er vist paa Pl. IV. Medens Brint ved Atmosfæretryk (Pl. IV, 1—5) ikke har nogen stor Tilbøjelighed til at give udprægede Diskontinuiteter, er dette derimod Tilfældet ved Tryk paa 1,5 à 2 at. (Pl. IV, 6—12). I Kulsyre faas meget uregelmæssigt forløbende Gnister (Pl. IV, 13—22), en Iagttagelse, der allerede er gjort af Faraday[1]. Ilt forholder sig i Hovedsagen paa samme Maade som atmosfærisk Luft (Pl. IV, 23—26), medens Kvælstof (Pl. IV, 27—33) har en udpræget Tilbøjelighed til at give bløde udflydende Gnister.

De benyttede Luftarter var de i Handelen gaaende, der betegnes som teknisk rene.

De i det foregaaende omtalte Gnister er alle dannede under Paavirkning af en hurtig opvoksende Spænding. For Udformning af vor Opfattelse af Gnistens Dannelsesmaade kan det imidlertid ogsaa have nogen Interesse at undersøge, hvorledes Gnistens Udseende er, naar den dannes under Indflydelse af en langsomt opvoksende Spænding, idet der stadig sørges for, at den Elektricitetsmængde, der kommer til at passere Gnisten kun bliver ringe. Eksempler paa Billeder af saadanne Gnister er vist paa Pl. V, der tillige viser et Diagram af Forsøgsopstillinger. E er en Elektricermaskine, der er indskudt direkte i Serie med den undersøgte Gnistbane, idet der dog i Tilledningen er indskudt de meget store Modstande R_1 og R_2. Elektricermaskinen drejes ganske langsomt, saaledes at en Gnist først fremkommer i Løbet af 0,5 til 1 Minut.

[1] *l.* c. Nr. 1422.

Ved Optagelsen af Pl. V,1 —3 var Kondensatoren C_1 udeladt, man kan derfor ikke være helt sikker paa, at Spændingen ikke vokser stødvis op. I alle andre Tilfælde var C_1 indskudt, og den havde for Pl. V, 4—10 og 13—17 Værdien 2000 cm, medens den for Pl. V, 11—12 kun var 15 cm. Under Optagelsen af de to sidste Billeder var Shunten r udeladt, saaledes at Strømmen hører fuldstændig op, saa snart Overslag har fundet Sted. I alle andre Tilfælde havde r en Værdi onkring 10^7 Ohm. For Billederne 1—12 var $R_1 + R_2 =$ ca. 2×10^7 Ohm, medens man for Billederne 13—17 havde $R_1 + R_2 =$ ca. 10^8 Ohm.

En Betragtning af Billederne paa Plan V viser, at en langsom Opvoksen af Spændingen giver en jævnt forløbende Gnist uden skarpe Knæk og uden pludselige Intensitetsændringer. Dog er Gnisten heller ikke altid i dette Tilfælde helt uden uregelmæssige Krumninger, se saaledes Pl. V, 2, 6, 7 og 8, ligesom Lysintensiteten kan variere meget langs Gnisten, saaledes som det bl. a. fremgaar af Pl. V, 3, 6, 12 og 13. I de Tilfælde, hvor Kondensatoren C_1 havde den store Værdi af 2000 cm, var der en vis Tilbøjelighed til, at der dannede sig Lyskoste paa Katoden; dette er saaledes Tilfældet paa Pl. V, 8, 10 og 17. Under de samme Forhold finder man enkelte Tilfælde, hvor Gnistens »Tykkelse« vokser meget stærkt, efterhaanden som man nærmer sig til Anoden, se Pl. V, 9 og 10.

Alle i det foregaaende omtalte Gnistbilleder var optagne med rene Elektroder, men vi har desuden taget en Række Fotografier af Gnister mellem Elektroder, hvoraf den ene eller begge var urene. En Del af disse Billeder findes gengivet paa Plan III og VI, den første for $p = 400$ mm Hg, den sidste for $p = 760$ mm Hg. Urenheden bestaar i en ganske tynd Oliehinde og er paa Planerne markeret ved en sort

Prik til højre for Billedet af vedkommende Elektrode. Det fremgaar af Billederne, at man ogsaa i dette Tilfælde kan faa bløde, jævnt forløbende og noget udflydende Gnister, se saaledes Pl. III, 10, 12 og 17 samt Pl. VI, 15 og 28. Men i Almindelighed er Gnisten udpræget uregelmæssig og stærkt kroget. Af særlige Ejendommeligheder skal fremhæves, at Gnistvejen ofte forløber et Stykke langs med den urene Katodes Overflade. Dette er saaledes Tilfældet paa Pl. III, 8, 14 og 15 og Pl. VI, 1—3, 7 og 23. Noget tilsvarende finder ikke Sted ved Anoden. Selv om Gnistens Fodpunkt ligger en Del til Siden for Gnistlinien, tilvejebringes Forbindelsen mellem de to ikke langs Anodens Overflade, men derimod ved Hjælp af en Linie, der gaar ret skraat ind imod Anoden, se saaledes Pl. III, 11 og 14 og Pl. VI, 9—11, 16 og 18.

En Del af de i dette Afsnit omtalte Ejendommeligheder i Gnistens Udseende vil blive behandlet mere indgaaende i El. Gn. III.

3. Gnistvej ved lave Tryk.

Ved Arbejdet paa Udformningen af en Teori for Gnistdannelse under Paavirkning af hurtig opvoksende Felter, en Teori, der lader sig bringe i Overensstemmelse med de eksperimentelle Resultater i El. Gn. I, kom vi ogsaa ind paa Spørgsmaalet om Gnistvejens Forløb og Gnistens Udseende ved lave Tryk. Den almindelige Opfattelse er formentlig den, at naar Trykket synker under en bestemt, af Forholdene afhængig Værdi, søger Gnisten en længere Vej og desto længere, jo lavere Trykket er. Ifølge Paschen[1] er nemlig Gnistspændingen V en Funktion af Produktet $(p \cdot d)$, hvor p er Lufttrykket og d Elektrodeafstanden. For smaa

[1] F. Paschen: Wied. Ann. 37, 69—96. 1889.

Værdier af $(p \cdot d)$ har $(V, [p \cdot d])$-Kurven efter de af Carr[1] udførte Maalinger omtrent det i Fig. 8 viste Forløb. Gnistspændingen aftager med Produktet $(p \cdot d)$, indtil dette har naaet en vis Værdi, den kritiske $(p \cdot d)_{\varkappa}$; aftager $(p \cdot d)$ yderligere vokser Gnistspændingen meget stærkt. En Forudsætning er det dog, at Gnistdannelsen foregaar i et homogent Felt, saaledes at Gnistens virkelige Længde l og Elektrodeafstanden d er lige store (se Fig 8 II). Har Gnisten for Værdier af $(p \cdot d)$, der ligger under $(p \cdot d)_{\varkappa}$, Mulighed for at gaa en anden Vej, viser det sig, at Gnistspændingen holder sig nede paa V_{min}, selv om Produktet af Lufttryk og Elektrodeafstand ligger betydelig under $(p \cdot d)_{\varkappa}$. Det viser sig, at Gnisten da ikke længere følger den korteste Vej mellem Elektroderne, men at den virkelige Gnistlængde l bliver større end Elektrodeafstanden d. Det ligger nær at forestille sig, saaledes som antydet i Fig. 9, at den virkelige Gnistlængde forøges saa stærkt med aftagende Tryk, at Produktet $(p \cdot l)$ holder sig konstant lig med $(p \cdot d)_{\varkappa}$[2], og at Gnistspændingen i Overensstemmelse hermed bliver nede paa V_{min}.

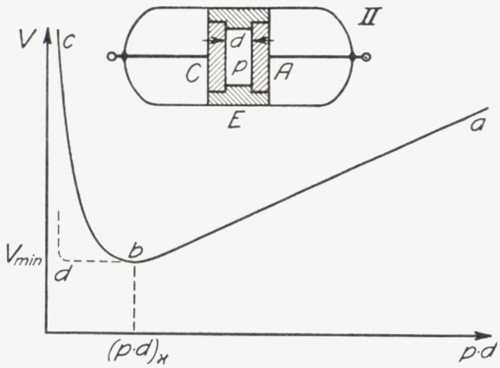


Fig. 8. Kurve *abc* angiver Gnistspændingens Afhængighed af $(p \cdot d)$ for smaa Værdier af denne Størrelse og for Gnistdannelse i et homogent elektrisk Felt, hvor Gnistlængden l er lig med Elektrodeafstanden d. (II angiver et tilsvarende Forsøgsapparat; C og A Metalelektroner, E Ebonitring).

[1] W. R. Carr: Phil. Trans. Vol. 201, p. 403—433. 1903.

[2] Saaledes udtaler W. Kaufmann i Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik IV, (1914) p. 994, Anm. 2.: »Bei gekrümmten Elektroden fällt dieser Anstieg fort, indem bei Unterschreitung des kritischen $(p \cdot d)$ der Funke sich eine längere Bahn aussucht, für die $(p \cdot d)$ gerade den kritischen Wert hat«.

De hidtidige Forsøg er som Regel foretaget med langsom opvoksende Spænding, og i dette Tilfælde er det indlysende, at Gnisten forløber paa den Maade og følger den Vej, ad hvilken Gnistdannelsen under de foreliggende Forhold kan foregaa ved den mindst mulige Spænding. I vore Forsøg, hvor den paavirkende Spænding vokser hurtig op, vil Gnisten derimod dannes paa den Maade og paa det Sted, hvor Gnistdannelsen kan foregaa hurtigst. Det er derfor heller slet ikke givet, at Gnistdannelsen i de to Tilfælde foregaar paa samme Maade. Der viste sig ogsaa allerede ved de Gnistbilleder, der findes omtalt i El. Gn. I, Afsnit 5, nogen Afvigelse fra det paa Forhaand ventede Forløb af Gnister ved lavere Tryk, idet det saa ud til, at det i Hovedsagen kun var Gnistens Udgangspunkt paa Katoden, der flyttede sig, medens dens Udgangspunkt eller Fodpunkt paa Anoden ret uafhængig af Lufttrykkets Størrelse laa vis à vis Katoden. Endelig syntes selve Gnistvejen ikke at følge det stærkt buede Forløb af de elektriske Kraftlinier i Feltet før Udladningens Begyndelse — saaledes som antaget i Fig. 9 —, men derimod i det store og hele at gaa langs Katodens Overflade ned til Anoden. Vi antog til at begynde med, at dette Forhold skyldtes elektriske Ladninger paa Glasset; det har imidlertid vist sig, at dette ikke er Tilfældet. Endelig var det Objektiv, vi benyttede ved de tidligere Optagelser, ikke tilstrækkelig lys-

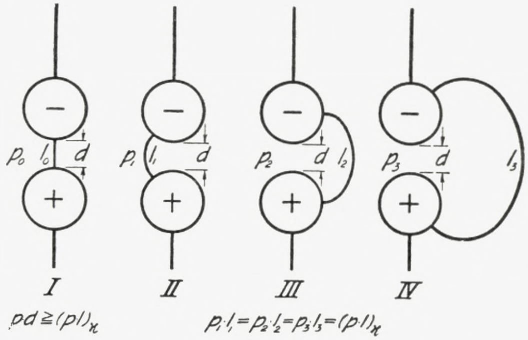


Fig. 9. Skematisk Fremstilling af Gnistdannelse ved lave Tryk efter den almindelige Opfattelse.

stærkt til at fotografere en enkelt Gnistudladning ved Tryk under 7 mm Hg.[1] Efter i Mellemtiden at have faaet et lysstærkt Objektiv med stor Brændvidde[2] fandt vi det rigtigt at genoptage disse Forsøg.

Det viste sig da, at ved kugleformede Elektroder faar Gnisterne det i den skematiske Figur 10 antydede Forløb og Udseende. Selve Udgangspunktet *a* paa Katoden er stærkt lysende; ogsaa Fodpunktet *e* paa Anoden lyser hyppig ret kraftig, medens den mellemste Del *c* af Gnisten lyser ret ensartet og svagt over hele Længden. Ved relativt høje Tryk gaar Gnisten over, hvor Afstanden mellem Elektroderne er mindst, Feltkraften derfor størst, som antydet ved Tegning *I*. Ved lavere Tryk — f. Eks. $p = 15$ mm Hg, $L = 15$ mm — ses Katoden omgivet af en Hætte *b* af Katodelys (Tegning II). Gnistens Udgangspunkt paa Katoden har da flyttet sig noget længere bort fra Anoden, og selve Gnistvejen forløber paa Strækningen *ax* i Katodelyshætten, medens den fra Punktet *x* søger direkte over til Anoden. Tegning III viser Forholdet ved endnu lavere Tryk. Udgangspunktet *a* har her flyttet sig helt op paa den cylindriske Del af Ka-

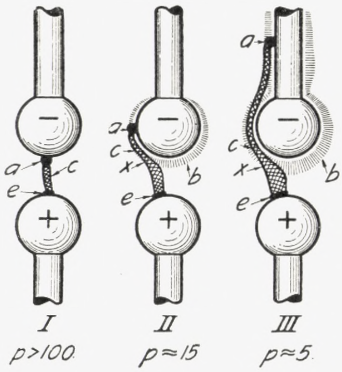


Fig. 10. Skematisk Fremstilling af Gnistvej ved lave Tryk. *a* Gnistkilde, *b* Katodelys, *e* Lysplet paa Anoden.

[1] Det maa erindres, at den Elektricitetsmængde, der udlades ved hver Gnist, er ganske ringe, idet der er indskudt en Kondensator med faa cm Kapacitet i Serie med Gnistbanen, se Fig. 7. Udelades Kondensatoren, vedbliver der i forholdsvis lang Tid at gaa en Strøm gennem Gnistrummet. Gnisten kommer da til at nærme sig til den stationære Strømgennemgang, og Gnistens Begyndelsestilstand sløres.

[2] *F*: 50 cm; *D*: 10,4 cm.

toden, og Gnistvejen følger paa det lange Stykke *ax* Katodelyshætten, for derefter som før at gaa lige over til Anoden. Da Potentialforskellen mellem Punkterne *a* og *x* i Tegning II og III ikke kan være ret stor, maa Katodelyshætten være i Besiddelse af en betydelig Ledningsevne. Af en Betragtning af Figuren fremgaar tillige, at det mellem Katodelyshætten og Katoden værende mørke Rum — det CROOKE'ske Rum —, der ikke er direkte iagttageligt ved de her omhandlede Tryk, maa lede meget daarlig.

Til Sammenligning med den skematiske Fig. 10 er paa Plan VII gengivet en Del fotografiske Optagelser af saadanne Gnister, der er dannet under Paavirkning af en meget hurtig opstaaende Spænding, og hvor der i Serie med Gnistbanen er indskudt en ganske lille Kondensator C_2 med nogle faa cm's Kapacitet, se Fig. 7. Det fremgaar heraf, at Gnistens Forløb ganske svarer til det i Fig. 10 viste.[1] (Sammenlignes saaledes Fig. I med Nr. 1 paa Pl. VII II med Nr. 2, III med 3 og 4).

Teoretiske Overvejelser, for hvilke der i en senere Afhandling vil blive gjort Rede, førte til det Resultat, at det maatte forudses, at Gnistens Udgangspunkt paa Katoden vil forskyde sig til Punkter af dennes Overflade, hvor Feltkraften har lavere og lavere Værdier, efterhaanden som Lufttrykket aftager. Denne Tendens til at søge et Udgangspunkt med lav Feltkraft, skulde desuden blive desto mere udpræget, jo højere den paavirkende Spænding er. Det er

[1] Da man kun har Interesse af at faa fotograferet de Gnister, der forløber langs Elektrodernes Kontur, gik man for at spare Tid og Plader frem paa den Maade, at man fedtede Elektrodernes For- og Bagsider ganske svagt, men omhyggelig holdt Elektrodernes Konturlinier fri for Fedtning. Man opnaar paa den Maade, at praktisk talt alle Gnister forløber langs Konturen og derfor er synlige i hele deres Forløb. Uden Fedtning var det kun hver 10. eller 20. Gnistbillede, der var anvendeligt.

let ved Forsøg at vise, at dette virkelig kvalitativt er rigtigt. Derimod er det vanskeligt at vise nogen kvantitativ Overensstemmelse, hvad der hænger sammen med følgende Forhold. Er Trykket meget lavt eller Spændingen meget høj, saaledes at Udgangspunktet forskydes langt ud ad den Stang, der bærer Katodekuglen, viser det sig samtidig, at den tilsvarende Udladning bliver ret svag, se bl. a. Nr. 7, 9, 11 og 12 paa Pl. VII. Men under Udladningens Forløb falder Spændingen ned til Værdier, der vilde svare til, at Gnisten udgik fra et Punkt paa Katoden, der laa langt nærmere ved Anoden end det første Udgangspunkt. En saadan Gnist Nr. 2 dannes maaske og bliver kraftigere end den første, der eventuelt helt unddrager sig Opmærksomheden. Et Eksempel af denne Art er vist i Nr. 13 paa Pl. VII, hvor der dels findes et svagt første Udgangspunkt for en Gnist højt oppe paa Katoden (den er markeret ved en Pil), dels et kraftigere Udgangspunkt for en senere Gnist helt nede ved den skarpkantede Rand af Katoden. Lignende Forhold gør sig gældende ved Nr. 6, 7 og 11.

Man kan imidlertid paa anden Maade direkte vise, at det er Steder med lav Feltkraft, som Udgangspunktet paa Katoden under de nævnte Forhold fortrinsvis søger. For det første viser det sig, at Gnisten har en udpræget Tilbøjelighed til at udgaa fra det Sted paa Katoden, hvor Kugle og Skaft støder sammen, og hvor Feltkraften nødvendigvis er forholdsvis ringe; se saaledes Nr. 5 paa Pl. VII.

Endnu mere udpræget bliver Forholdet, naar man til Katode i Stedet for en Kugle vælger en Cylinder med plane Endeflader og skarpe Rande, saaledes som vist skematisk i Fig. 11. Det fremgaar med Sikkerhed af disse Billeder, at Udgangspunktet paa Katoden ved lave Tryk og høj Spænding netop fortrinsvis søger de Steder, hvor Feltkraften er

svag, medens dette aldeles ikke er Tilfældet med Gnistens Fodpunkt paa Anoden, idet dettes Beliggenhed udelukkende synes bestemt ved, at Gnisten søger den korteste Vej over til Anoden. Paa Pl. VII Nr. 8, 15, 16, 17, 18, 20 og 21 ligger Gnistens Udgangspunkt i den inddrejede Rille paa Katoden (sammenlign I, IV og V i Fig. 11), medens for

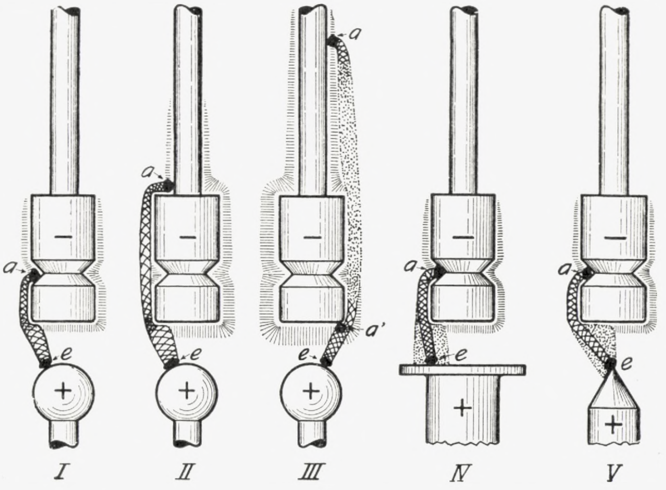


Fig. 11. Skematisk Fremstilling af Gnistvej ved lave Tryk og ved cylindrisk, skarpkantet Katode og forskellig formet Anode.

Nr. 9, 10, 12, 14 og 19 Gnistkilden[1] ligger oppe paa den Messingstang, der bærer Katodecylindren, men saa nær ved dennes øverste Endeflade, at Udgangspunktet befinder sig i et relativt svagt Felt.

De fotografiske Optagelser viser, at Gnisten ogsaa ved skarpkantet cylindrisk Katode i Hovedsagen følger langs med dennes Overflade.

[1] Berettigelsen af denne Betegnelse for Gnistens Udgangspunkt paa Katoden vil fremgaa af El. Gn. III.

4. Skyldes Elektrodernes „Renhed“ eller „Aktivitet“ Tilstedeværelsen af Metalsalte paa Elektrodernes Overflade?

E. Dubois[1] har i en lige udkommen Afhandling paavist, at Gnistspændingen ved lave Lufttryk (0,1—20 mm Hg) nedsættes meget betydelig, naar Katoden forurenes med Metalsalte, f. Eks. med Klorcalcium. Forurening af Anoden har derimod ingen Indflydelse. Fjernes alle Metalsalte fra Katoden — ved Udglødning, gennem lang Tid fortsat Gnistudladning eller paa anden Maade — antager Gnistspændingen en højere, konstant Værdi, der er uafhængig af Katodemetallets Natur.

Det ligger herefter nær at tænke sig Muligheden af, at de med Karborundumpapir pudsede Elektroder, der i El. Gn. I, § 4 betegnedes som »rene« eller »aktive«, og som giver den mindst mulige Gnistforsinkelse, netop var særlig forurenede med Metalsalte, medens ved de »urene« eller »inaktive« Elektroder eventuelle Metalsalte var dækkede af — gjort inaktive af — et ganske vist meget tyndt Lag af Olie eller lignende.

For at afgøre hvilken af de to Opfattelser, der er den rigtige, den lige nævnte eller den tidligere fremsatte, at »Renheden« skyldes de karborundumpudsede Elektroders Skarpkantethed, anstilledes de i det følgende omtalte Forsøg.

For en Længde af Primærgnisten paa 4 mm bestemtes Forsinkelsen i en 2 mm Maalegnistbane. Først pudsedes Katoden, hvorefter man fik den minimale Forsinkelse τ_{min}. Derefter gnedes Katoden med et Stykke Gaze, der var ganske svagt forurenet med Olie. Katoden afgnedes derefter kraftigt med et Stykke helt rent Gaze. Forsinkelsen var efter denne Behandling meget større end τ_{min}. Paa Katoden drys-

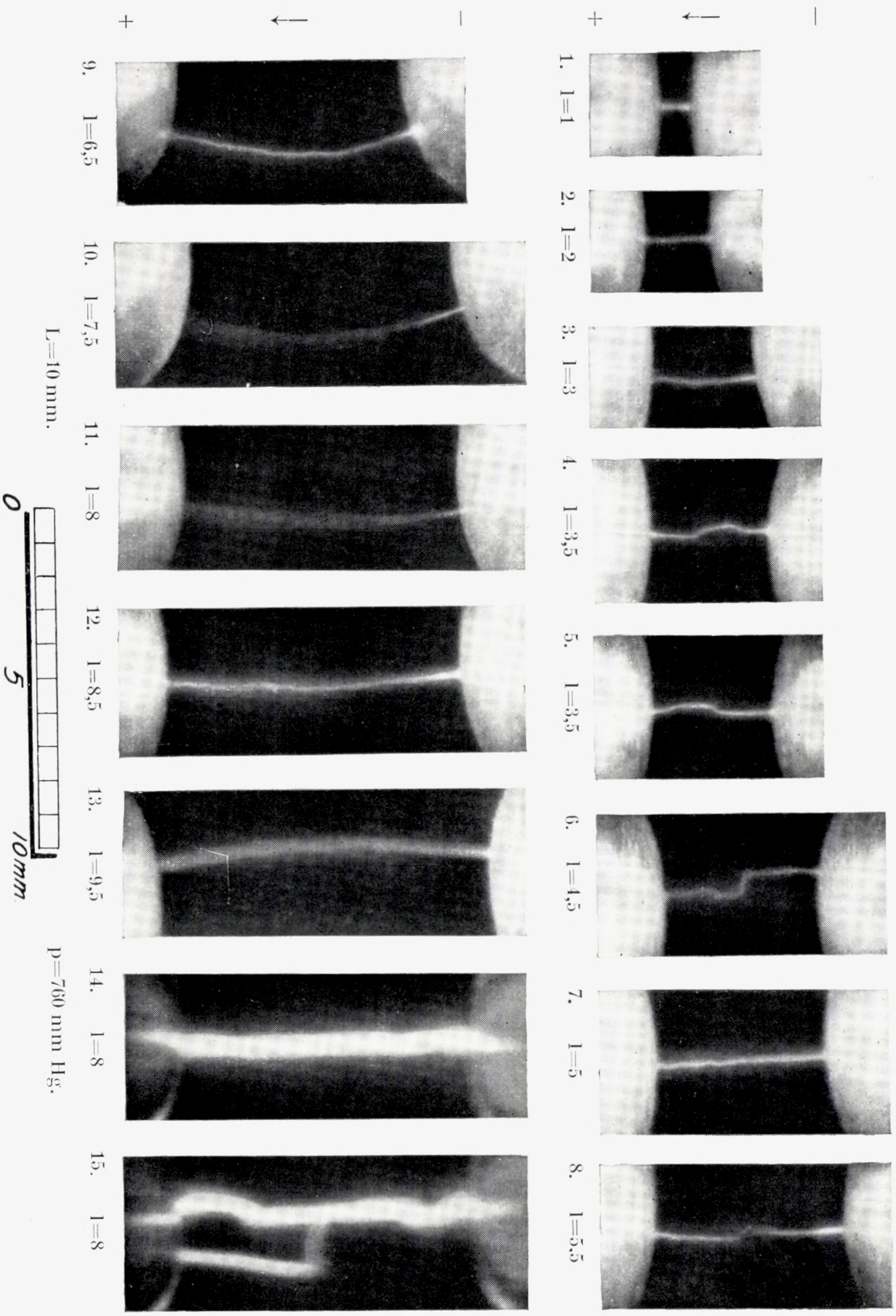
[1] E. Dubois: Recherches sur le potentiel disruptif dans les gaz raréfiés. Ann. de physique. T. 20, p. 113—240. Oct. 1923.

sede man derefter lidt fint Pulver af Klorcalcium eller Klornatrium, men Gnistforsinkelsen var uforandret stor. Man kunde maaske tænke sig Muligheden af, at Pulveret ikke kom direkte i Berøring med Katodemetallet, men blot klæbede i den ganske vist overordentlig tynde Oliehinde paa dette. Forsøget blev derfor gentaget paa den Maade, at Pulveret spredtes paa en med Æter fuldstændig renset Glasplade, hvorefter den inaktive Katodekugle trykkedes haardt ned mod den med Pulver belagte Del af Glaspladen. Der kunde herefter ikke være nogen Tvivl om, at Pulveret paa adskillige Steder af Katodens Overflade var i direkte Berøring med Metallet og ikke var dækket af nogen Oliehinde. Men heller ikke i dette Tilfælde bragte Pulverets Tilstedeværelse paa Katoden nogen Formindskelse i Gnistforsinkelsen. En fornyet Afpudsning med Karborundum bragte derimod altid Forsinkelsen ned til τ_{min}. Det kan herefter betragtes som godtgjort, at Elektrodernes »Renhed« eller »Aktivitet« i den Betydning, hvori disse Begreber er anvendt i det foregaaende, ikke skyldes Tilstedeværelsen af Metalsalte.

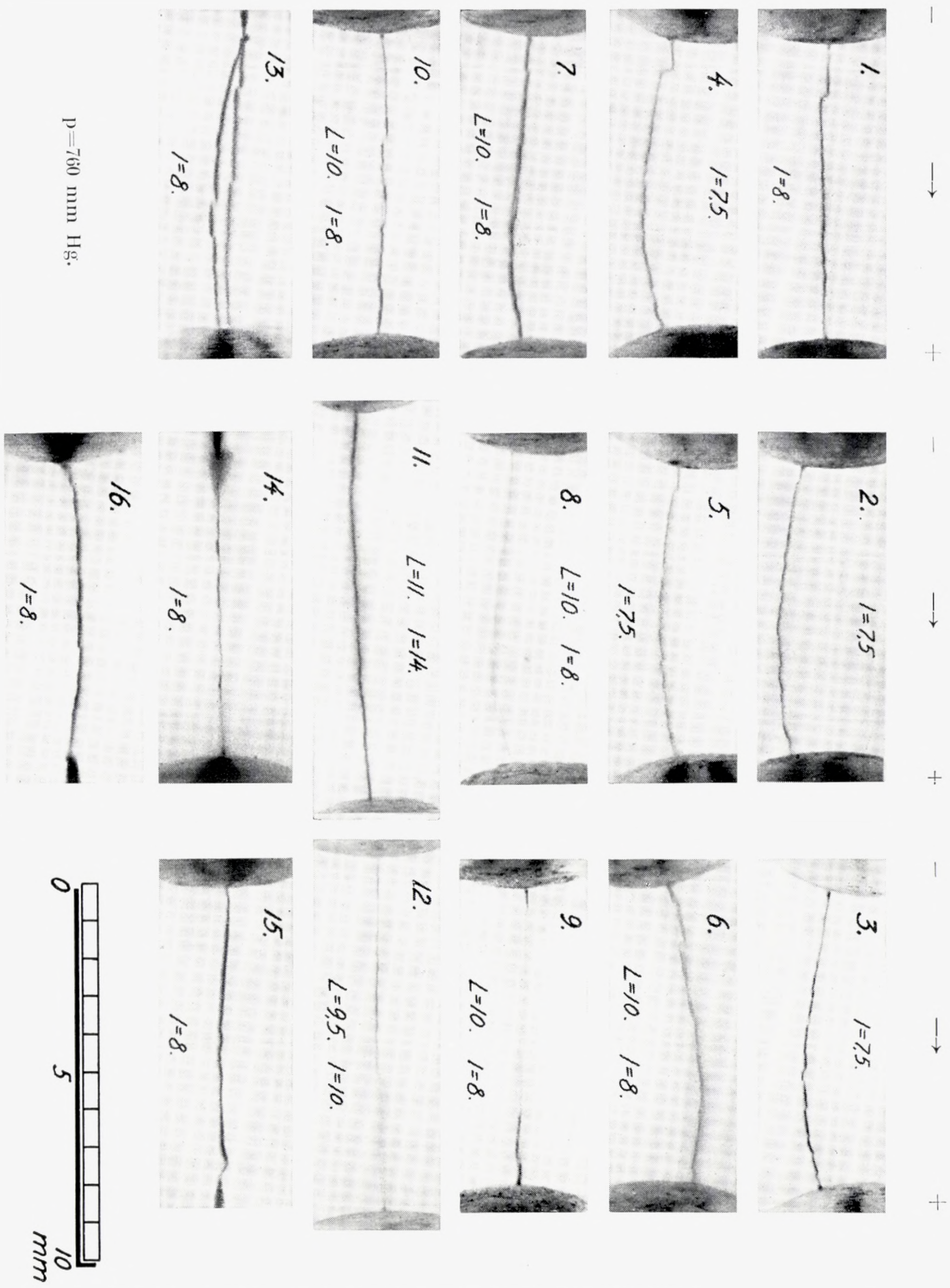
Ved Udførelsen af de foran beskrevne Forsøg har jeg haft udmærket Hjælp af Ingeniørerne J. P. Christensen, B. B. Rud, H. Nørgaard og J. Egelund-Nielsen, medens jeg for Udførelsen af det fotografiske Arbejde er Laboratoriemester Folmer Nielsen Tak skyldig.

Undersøgelserne er udført med Understøttelse fra Carlsbergfondet.

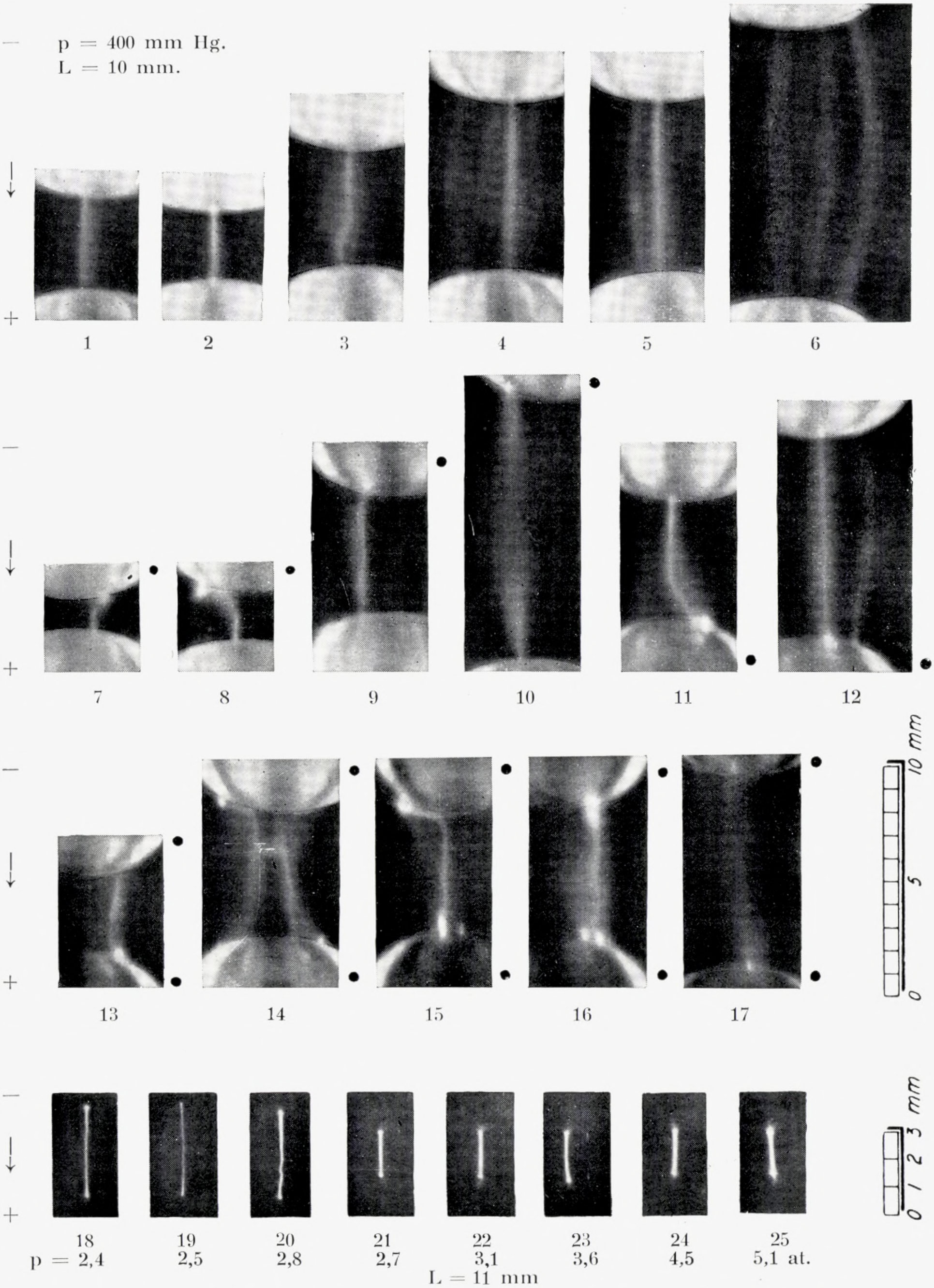
Forelagt paa Mødet den 11. April 1924.
Færdig fra Trykkeriet den 19. Juli 1924.



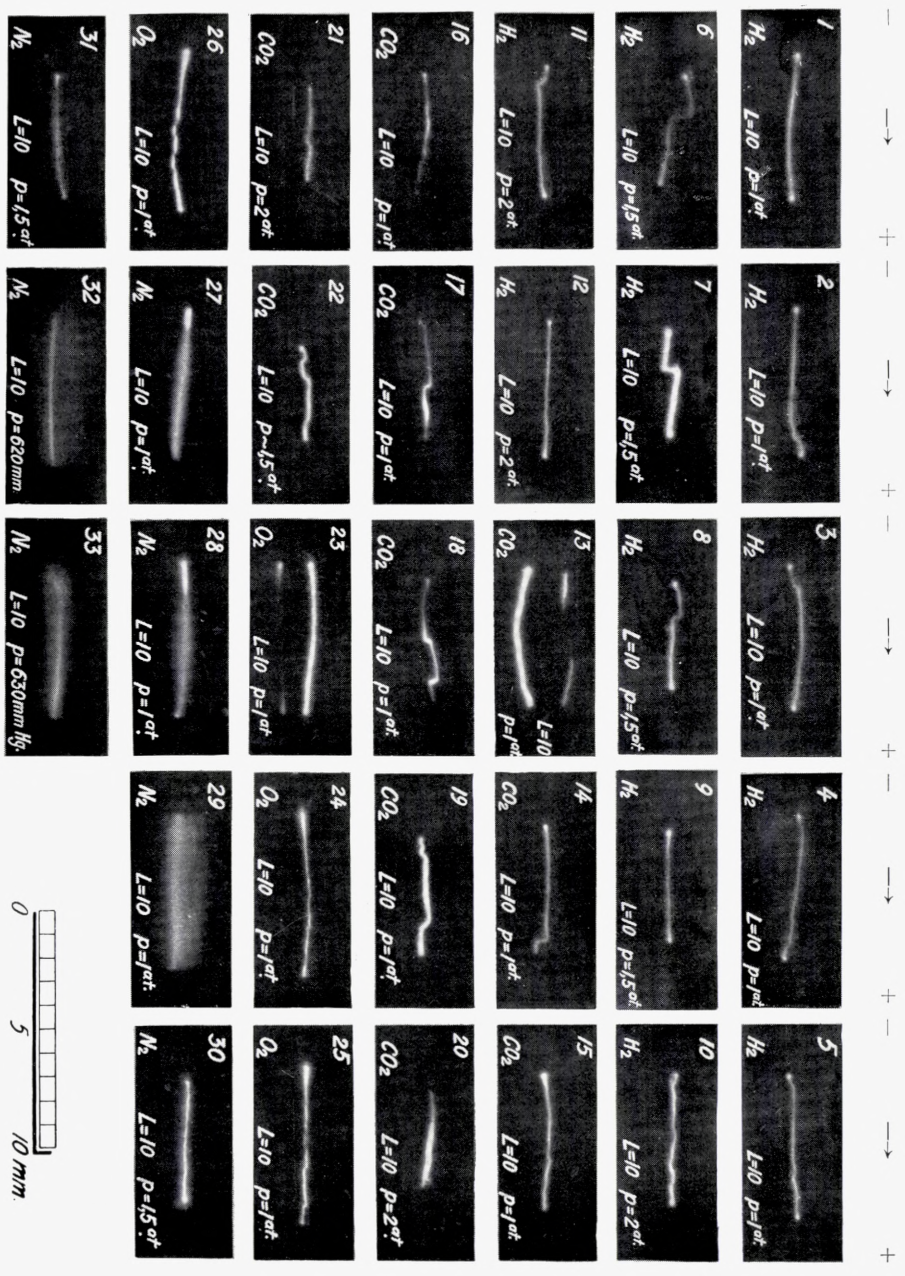
Gnister i atmosfærisk Luft og mellem rene Elektroder.
Opstillingen den i Fig. 7 viste.
Nr. 1—13: C_2=1 a 2 cm.
Nr. 14—15: C_2=ca. 300 cm.



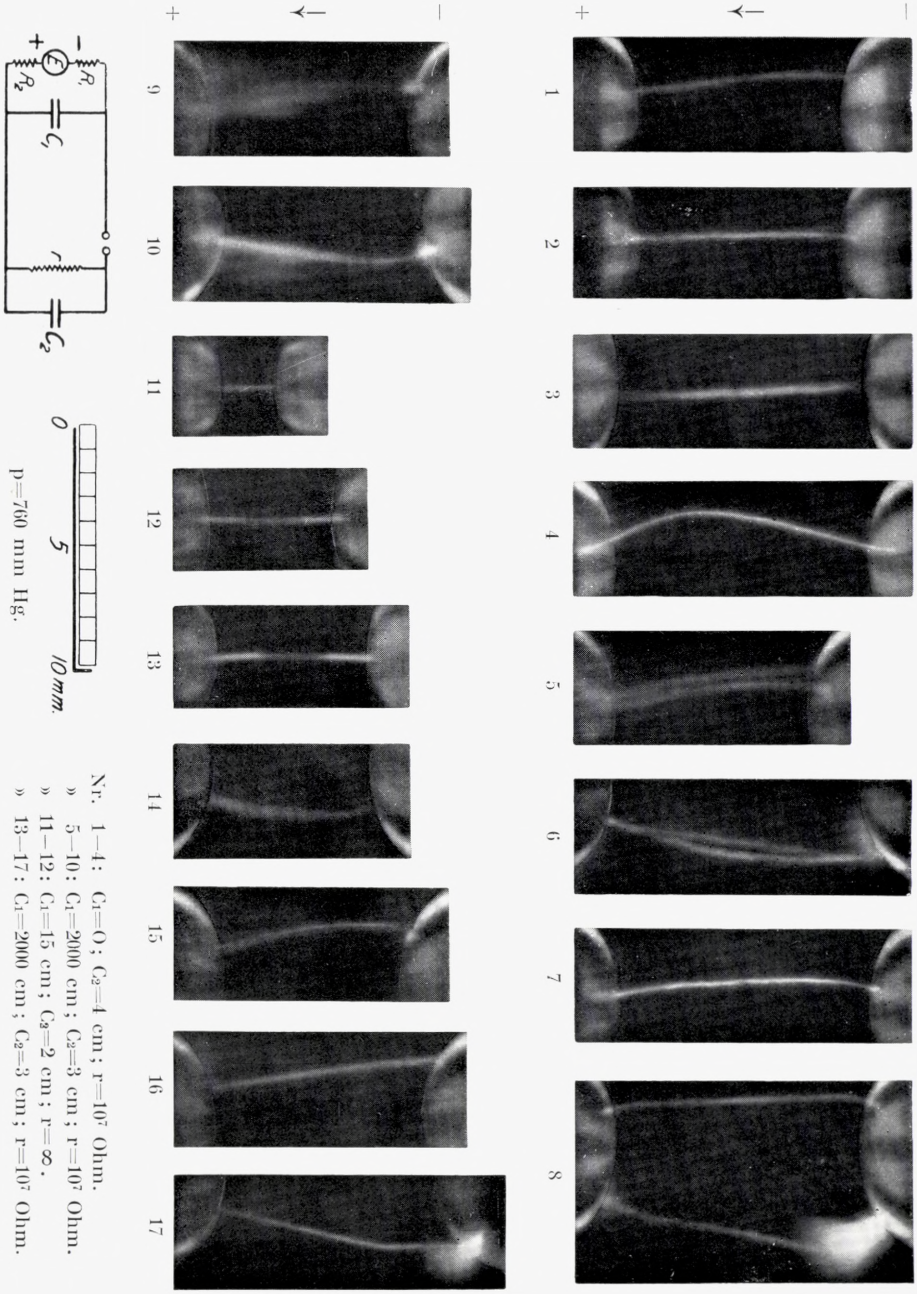
Gnister i atmosfærisk Luft og mellem rene Elektroder.
Opstilling den i Fig. 7 viste. C_2=ca. 4 cm.
Nr. 1—12, Elektroder: Kugler.
Nr. 13—16, Elektroder: Kugle og Spids.
Nr. 13 viser 2 efter hinanden følgende Gnister.



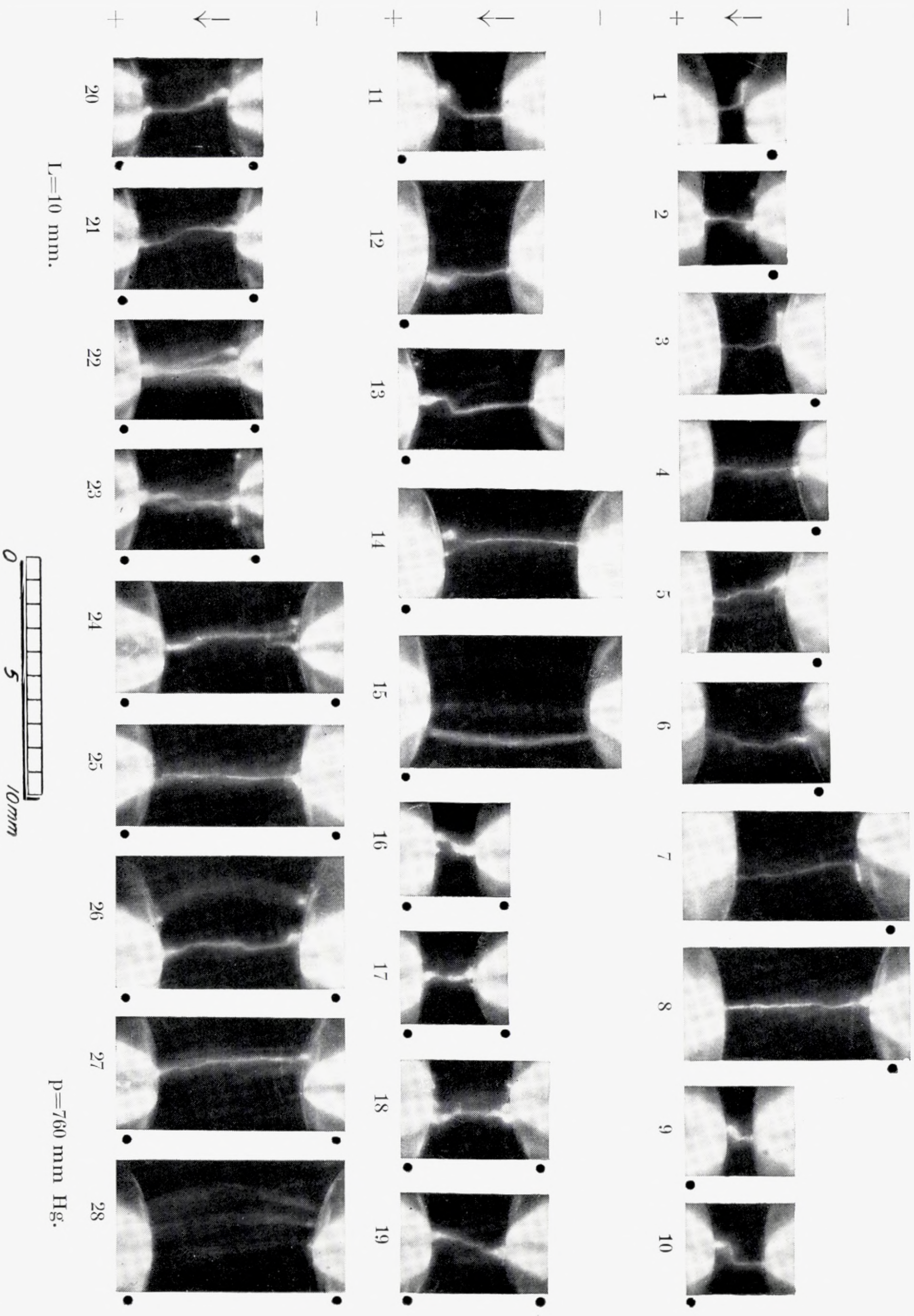
Gnister i atmofærisk Luft. Nr. 1—17 ved et Tryk af p=400 mm Hg, Nr. 18—25 ved Tryk fra 2,4 til 5,1 at. I Nr. 1—6 og 18—25 er Elektroderne rene. I de øvrige angiver en sort Prik tilhøjre for Billedet af en Elektrode, at denne er forurenet ved en tynd Oliehinde.



Fotografier af Gnister i forskellige Luftarter.



Fotografier af Gnister, dannet under langsomt opvoksende Spænding.
p=760 mm Hg. Rene Elektroder.



Fotografier af Gnister i atmosfærisk Luft. Den ene eller begge Elektroder forurenet med en tynd Oliehinde, markeret ved en sort Prik til højre for Elektrodebilledet

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

3. BIND (Kr. 13,75):

		Kr. Ø.
1.	Thorkelsson, Thorkell: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2.	Pál, Julius: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3.	Weber, Sophus: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4.	Weber, Sophus: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5.	Juel, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6.	Juel, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7	Rørdam, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8.	Mollerup, Johannes: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9.	Brønsted, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10.	Nielsen, Niels: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11.	Hansen, H. M. und Jacobsen, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12.	Hevesy, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13.	Hevesy, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14.	Fogh, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15.	Fogh, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75
16.	Nielsen, Niels: Sur la généralisation du problème de Fermat. 1921	0.80
17.	Larsen, Valdemar: Bertrands Problem. 1921	1.25
18.	Weber, Sophus: En Luftstrøms Indflydelse paa et Legemes Fordampningshastighed. 1921	0.60
19.	Weber, Sophus: Psychrometrets Teori. 1921	0.50
20.	Faurholt, Carl: Über die Prozesse »$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$« und »$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$«. 1921	3.75

4. BIND (Kr. 13,20):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2.	Jacobsen, C. & Olsen, Johs.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922	0.60
3.	Nørlund, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4.	Brønsted, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5.	Pedersen, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922	0.70
6.	Prytz, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922	0.75
7.	Pedersen, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8.	Bøggild, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9.	Wiedemann, E. und Frank, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10.	Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2.	Kampé de Fériet, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3.	Hansen, H. M., Takamine, T., and Werner, Sven: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4.	Nielsen, Niels: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5.	Nielsen, Niels: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25
6.	Kloosterman, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923	1.00
7.	Nielsen, Niels: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923	0.75
8.	Hansen, H. M. and Werner, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923	0.60
9.	Gjaldbæk, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924	0.60
10.	Hartmann, Jul.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924	1.25
11.	Bjerrum, Niels, Unmack, Augusta und Zechmeister, László: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924	1.10
12.	Nielsen, Jakob: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924	1.00

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI**, 5.

ÜBER FLÄCHEN VON MAXIMALINDEX

VON

C. JUEL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

Pris: Kr. 1,25.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 5.

ÜBER FLÄCHEN VON MAXIMALINDEX

VON

C. JUEL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

VORWORT

Der von Mrs. Angas Scott eingeführte Begriff Index einer ebenen Kurve hat sich auch in dem Sinne als fruchtbar erwiesen, dass er zu nicht uninteressanten Problemen Anlass gegeben hat, um so mehr als er für nicht algebraische Kurven endlicher Ordnung ebenso viel Bedeutung hat, wie für algebraische. Besonderes Interesse erweckt die Frage nach den Kurven von Maximalindex — und ebenso von Maximalklassenindex. Der Begriff ist auch schon mehrfach auf Raumkurven erweitert worden.

Es liegt nun sehr nahe, auch die Flächen von Maximalindex zu untersuchen; eine Fläche $n$ter Ordnung ist von Maximalindex (von M. I.), wenn sie von jeder Geraden entweder in n oder auch in $(n-2)$ getrennten oder zusammenfallenden Punkten geschnitten wird (wobei selbstverständlich nur von reellen Elementen die Rede ist).

In der vorliegenden Arbeit beabsichtige ich besonders die Regelflächen zu behandeln und bestimme sämtliche topologisch irreduktible Regelflächen von M. I. Es ergibt sich, dass man nur zwei Möglichkeiten hat; die eine liefert eine Regelfläche mit einer $(n-1)$fachen, die andere eine solche mit einer $(n-2)$fachen Leitlinie. Mit diesen kann man die reduktiblen durch Zusammenzetzung herstellen. Für $n = 4$ habe ich auch alle die möglichen Zusammenstellungen gegeben, wobei es sich sowohl um nicht alge-

braische Elementarflächen wie um algebraische Flächen handelt. Weil eine Regelfläche von M. I. auch eine Fläche von Maximalklassenindex ist, sind die letzteren auch hier mitbestimmt.

Als Flächen von M. I., welche keine Regelflächen sind, hat man schon die Flächen zweiter und dritter Ordnung. Für die Flächen vierter Ordnung, welche keine Linienflächen sind, bestimme ich noch die einzige solche Fläche von M. I., welche sich als eine Steinersche Fläche erweist. Es ist nicht unmöglich, dass dies die einzige algebraische und irreduktible Fläche von M. I. ist, welche nur eine endliche Zahl von Geraden enthält, aber ich muss diese Frage liegen lassen.

Ich bemerke noch, dass die vorliegende Arbeit in starker Verbindung steht mit einer früheren über Kurven von M. I. auf einer einfachen Regelfläche. Dort war es aber mir die Hauptsache, für die betrachteten Kurven die charakteristischen Zahlen zu finden, und es sind deshalb die hier gegebenen Beweise von anderer Art als die früheren.

§ 1.
Einleitende Sätze.

Index einer ebenen Kurve ist nach Mrs. ANGAS SCOTT die kleinste Zahl, so wie Ordnung die grösste Zahl der Schnittpunkte der Kurve mit einer Geraden ihrer Ebene ist; selbstverständlich ist hier ausschliesslich von reellen Gebilden die Rede.[1]

Zusammenfallende Schnittpunkte mit einer Geraden *a* werden so abgeschätzt, dass man die Lage der Geraden ein wenig ändert und daraus ersieht, wie viele von den neuen Schnittpunkten zusammenrücken, wenn die geänderte Gerade wieder in *a* übergeht. Dies ist jedoch so zu verstehen, dass man diese Bestimmung für jeden mehrfachen Schnittpunkt für sich anstellen soll. So hat z. B. eine einfache Tangente zwei und eine Wendetangente drei zusammenfallende Punkte mit der Kurve gemein. Wenn nun die Wendetangente in *A* die Kurve in einem anderen Punkt *B* berührt, dann rechnet man, dass diese Gerade in *A* und *B* zusammen fünf Punkte mit der Kurve gemein hat, selbst wenn man keine der genannten Tangente naheliegende Gerade finden kann, welche fünf *A* und *B* naheliegende Punkte mit der Kurve gemein hat.

Eine durch eine Spitze *A* gehende allgemeine Gerade

[1] Siehe: »On the circuits of plane curves« by CHARLOTTE ANGAS SCOTT; Transactions of the American Math. Society. Vol. 3. 1902 p. 388.

schneidet dort in zwei zusammenfallenden Punkten, eine Tangente aber in drei. Man rechnet nun, dass eine Gerade a, welche in zwei Spitzen A und B einer Kurve Tangente ist, dieselbe in diesen Punkten sechsmal schneidet, obgleich hier keine a naheliegende Gerade zu finden ist, welche die Kurve in sechs A oder B naheliegenden einfachen Punkten schneidet.

Jede Kurve mit Doppelpunkten lässt sich in Pseudozweige zerlegen, welche von einem Doppelpunkt O ausgehen, indem man von O aus die Kurve soweit durchläuft, bis man wieder zu O zurückkehrt. Wenn O ein Selbstberührungspunkt ist, dann wird der Pseudozweig eine selbständige Kurve sein, und die ursprüngliche ist nach der in dieser Arbeit gebrauchten Definition reduzibel. Sonst ist der Pseudozweig keine »völligstetige« Elementarkurve, indem er in O einen Winkelpunkt hat. Den Pseudozweig kann man aber in eine völligstetige Elementarkurve umwandeln, indem man die genannten Winkelpunkte passend abrundet.

Eine ebene Kurve $n$ter Ordnung von Maximalindex hat den Index $n-2$.

Über diese Kurven hat man die folgenden leicht beweisbaren Sätze.[1]

1) Jede Tangente und jede durch eine Spitze gehende Gerade schneidet ausser in dem doppel zu rechnenden Punkt noch in $(n-2)$ Punkten. Umgekehrt ist jede Kurve, welche von den genannten Geraden ausser in dem doppel zu rechnenden Punkt noch in $(n-2)$ Punkten geschnitten wird, eine C^n von M. I.

2) Eine Kurve von M. I. kann keine doppelte Stützgerade haben. Umgekehrt ist jede irreduzible Kurve endlicher

[1] Siehe auch: Hans Mohrmann: Über algebraische und nicht algebraische gewundene Kurven n-ter Ordnung vom Maximalindex, Math. Ann., Bd. 78, S. 171.

Ordnung ohne doppelte Stützgerade von M. I., wenn noch keine Wendetangente ausserhalb des Berührungspunktes auch Stützgerade ist.

3) Wenn eine Kurve von M. I. sich in mehrere Teilkurven auflöst, dann ist jede derselben von M. I. Umgekehrt bilden zwei Kurven von M. I. eine reduzible Kurve von M. I., wenn sie keine Stützgerade gemein haben.

4) Eine ebene Kurve von M. I. muss, wenn ihre Ordnung grösser als drei ist, wenigstens einen Doppelpunkt haben.

Denken wir uns nämlich erst, dass die Kurve ohne Spitzen ist. Da sie von M. I. ist, hat man also eine Kurve ohne andere Punkt- und Tangenten-Singularitäten als Doppelpunkte und Wendetangenten. Eine solche Kurve muss aber entweder zweiter oder auch dritter Ordnung sein.[1]

Von Spitzen kann die Kurve jedenfalls nur eine haben, denn die Verbindungsgerade zweier Spitzen würde eine doppelte Stützgerade sein. Aus ebendemselben Grunde kann durch die Spitze O keine ausserhalb O berührende Tangente gehen. Rundet man also die Spitze ab, kann deshalb keine in der unmittelbaren Nähe von O berührende Doppeltangente auftreten, und die abgerundete Kurve muss dritter Ordnung sein. Das bleibt aber auch noch gültig, wenn die Abrundung aufgehoben wird.

Es mag an dieser Stelle noch bemerkt werden, dass eine Wendetangente in einem Punkt M nicht nur als eine in M berührende, sondern auch als eine durch M gehende und ausserhalb M berührende Tangent betrachtet werden soll.

Wir wollen uns jetzt an Kurven vierter Ordnung von

[1] Für n paar siehe: Ebene Elementarkurven, Kgl. Danske V. S. Skrifter 1914 S. 22; für den schwierigeren Fall n unpaar siehe: Stenfors, Ein Satz über völligstetige geschlossene Kurven, Societas scient. Fennica 1922 I, 27 S. 1.

M. I. halten. Ist die Kurve irreduzibel, dann hat sie entweder zwei oder auch drei Doppelpunkte[1]. Ist sie nicht irreduzibel, dann muss sie entweder aus zwei Kurven vierter Ordnung, oder aus zwei zweiter Ordnung, oder zwei dritter Ordnung, oder auch aus einer C^2 in Verbindung entweder mit einer C^4 oder mit einer C^3 zusammengesetzt sein.

Wir wollen diese Möglichkeiten in aller Kürze vornehmen.

Erstens sehen wir, dass zwei Kurven C_1^4 und C_2^4 nicht eine Kurve vierter Ordnung von M. I. bilden können. Die zwei Kurven müssen nämlich beide von M. I. sein, und jede Gerade muss mit einer der Kurven mindestens zwei Punkte gemein haben, auch jene, welche mit der anderen Kurve vier Punkte gemein hat.

Nehmen wir nun zwei Kurven zweiter Ordnung. Wenn diese s Punkte miteinander gemein haben, dann werden sie, wenn nicht $s = 0$ oder $s = 4$, auch s Tangenten miteinander gemein haben.[1] Wenn aber die zwei Kurven weder Punkte noch Tangenten miteinander gemein haben, muss die eine derselben ganz innerhalb der anderen liegen, und dann würde man eine Gerade finden können, welche keinen Punkt mit beiden Kurven gemein hätte. Wenn also zwei C^2 eine C^4 von M. I. bilden, müssen sie vier Punkte gemein haben. — Doppelrührung nicht ausgeschlossen.

Um klar zu machen, dass Kurven von M. I. besonderer Art existieren, ist es oft bequemer, die Existenz der entsprechenden Kurven von Max. Klassenindex nachzuweisen.[2] Durch Dualisierung erhält man dann die gesuchten Kurven von gewöhnlichem M. I.

[1] Siehe: »Indledning i Læren om grafiske Kurver«, Kgl. D. Vidensk. Selsk. Skr. 6. R. X 1899 S. 19.

[2] Hierauf hat besonders Hr. J. v. Sz. Nagy aufmerksam gemacht, siehe Math. Ann. Bd. 89 S. 32.

So sieht man gleich, dass zwei Kurven zweiter Ordnung, welche ganz auseinander liegen, eine Kurve vierter Klasse von Max. Klassenindex bilden.

Eine solche Kurve wird auch gebildet von einer Kurve vierter Klasse mit vier Spitzen und zwei Doppeltangenten in Verbindung mit einem diese im Inneren enthaltenden Oval.

Ersetzt man in der letztgenannten Figur die Kurve vierter Klasse durch eine oder zwei ganz auseinander liegenden Kurven dritter Klasse mit drei Spitzen, welche innerhalb des Ovales liegen, dann erhält man auch eine Kurve vierter Klasse von Max. Klassenindex. Dasselbe bleibt auch noch gültig, wenn man die zwei Kurven dritter Klasse beibehält, aber das Oval auslässt.

Hiermit sind die vier obengenannten Möglichkeiten alle abgetan: man kann z. B. also zwei Kurven dritter Ordnung zu einer Kurve vierter Ordnung von M. I. zusammensetzen. Von diesen kann die eine, aber auch nur die eine einen Doppelpunkt haben, denn die Verbindungsgerade zweier Doppelpunkte würde sechs Punkte mit der Kurve gemein haben.

Im folgenden haben wir mehrmals Gebrauch zu machen von einer Kurve C^2 zweiter Ordnung, welche von jedem durch einen Punkt A gehenden Kegelschnitt in höchstens vier Punkten geschnitten wird. Solche Kurven existieren auch als nicht algebraische, indem man von dem bekannten Böhmerschen Oval ausgeht.[1] Ein solches wird erstens von jeder Hyperbel, d. h. von jedem durch einen unendlich fernen Punkt A_1 gehenden Kegelschnitt in höchstens vier Punkten geschnitten. Daraus erhält man durch eine reelle projektive Transformation die gesuchte Kurve in dem Fall, dass der feste Punkt A ausserhalb C^2 liegt. Aber das Böh-

[1] Siehe P. Böhmer: »Über elliptisch-konvexe Ovale«, Math. Ann. Bd. 60. S. 256 (1905).

mersche Oval wird auch von jeder Parabel in höchstens vier Punkten geschnitten. Man erhält also durch eine dualistische Transformation des Böhmerschen Ovales auch die gesuchte Kurve in dem Fall, dass A innerhalb C^2 liegt.

Die folgende Untersuchung behandelt die Flächen von Maximalindex. Eine Fläche ist von M. I., wenn alle ihre ebenen Schnitte von M. I. sind. Flächen dieser Art hat man schon in Kegelflächen, deren Leitlinien von M. I. sind. Diese lassen wir ganz bei Seite liegen und behandeln insbesondere die irreduktiblen allgemeinen Regelflächen; nur für Flächen vierter Ordnung bestimmen wir auch die irreduktiblen.

Durch eine Gerade gehen ebensoviele Tangentenebenen an eine Regelfläche wie die Gerade Schnittpunkte mit der Fläche hat. Eine Regelfläche von maximalem Ordnungsindex ist deshalb auch von maximalem Klassenindex; und dieser Index ist $n-2$, wenn die Fläche $n$ter Ordnung ist.

§ 2.

Die aus zwei Regelflächen zweiter Ordnung gebildete Regelfläche vom Maximalindex.

Eine Regelfläche zweiter Ordnung ist notwendigerweise algebraisch, und nur solche Flächen sind also hier in Betracht zu ziehen. Die zwei Flächen F_1^2 und F_2^2 werden von einer beliebigen Ebene in Linien zweiter Ordnung geschnitten werden, und diese müssen, wenn sie nicht Gerade enthalten, vier Punkte miteinander gemein haben. Wenn aber die Flächen eine krumme Linie gemein haben, dann würde man offenbar Ebenen finden können, welche in Kurven mit nur zwei gemeinsamen Punkten schneiden. Die Flächen müssen sich also in vier Geraden schneiden und sowohl zwei Erzeuger der einen Art wie zwei Erzeuger der zweiten Art

miteinander gemein haben. Wir nehmen nun zwei Kurven zweiter Ordnung C_1^2 und C_2^2, welche eine Kurve C^4 von M. I. bilden, und es seien A, B, C, D die Schnittpunkte derselben. Durch z. B. A und B legen wir im Raume (d. h. nicht in der Ebene der Kurven) zwei einander nicht schneidende Gerade, a bzw. b, und suchen, ob die zwei durch a, b und C_1^2 sowie durch a, b und C_2^2 als Leitlinien bestimmten Flächen eine Fläche von M. I. bilden können. Um die Schnittpunkte dieser Fläche mit einer beliebigen Geraden l im Raume zu konstruieren, legen wir durch a, b und l eine einfache Regelfläche — nur der Fall, dass dies tunlich ist, ist zu betrachten, denn wenn l Punkte mit a oder mit b gemein hat, ist die Sache klar. Diese Regelfläche schneidet die Ebene der gegebenen Kurven in einem durch A und B gehenden Kegelschnitt C^2, und es kommt darauf an, ob C^2 mit $C_1^2 + C_2^2$ immer wenigstens zwei Punkte gemein hat. Um dies zu untersuchen, können wir eine quadratische involutorische Transformation anwenden mit A, B und C als Hauptpunkten; durch diese möge D in D_1 übergehen. Die Kurven C_1^2 und C_2^2 gehen in zwei durch D_1 gehenden Geraden c_1 und c_2 über und C^2 in einen durch A und B gehenden Kegelschnitt C_4^2. Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass C_4^2 von wenigstens einer der Geraden c_1 und c_2 geschnitten wird, ist offenbar die, dass A und B durch c_1 und c_2 getrennt sind. Kehrt man nun zur ursprünglichen Figur zurück, hat man die Bedingung, dass die Tangenten an C_1^2 und C_2^2 im Punkte C die Gerade AB in zwei Punkten schneiden, welche durch A und B getrennt sind. Nehmen wir, was noch ganz allgemein ist, C_1^2 als eine Hyperbel, C_2^2 als eine Ellipse an, dann müssen A und B in Übereinstimmung mit dem obigen als zwei solche Schnittpunkte gewählt werden, welche auf der Hyperbel durch die

unendlich fernen Punkte der Hyperbel getrennt sind, und diese Bedingung ist sowohl notwendig wie auch hinreichend.

§ 3.

Die aus zwei Regelflächen dritter Ordnung gebildete Fläche vierter Ordnung von Maximalindex.

Ehe wir zu unserer eigentlichen Untersuchung übergehen, wollen wir ein paar Worte sagen über Regelflächen dritter Ordnung F^3 unabhängig davon, ob sie algebraisch oder nicht algebraisch sind. Er sei f ein allgemeiner Erzeuger der Fläche. In einem Punkt P dieser Geraden nehmen wir die berührende Ebene π, welche F^3 ausser in f noch in einer Kurve zweiter Ordnung C^2 schneidet, und diese hat ausser P noch einen Punkt Q mit f gemein. Wenn Q nicht Schnittpunkt mit einer Leitlinie ist, dann würde π eine auch im Punkt Q berührende Ebene sein. Das ist aber nicht möglich, denn der Umriss von F^3 auf eine Ebene aus einem allgemeinem Punkt von f kann als Kurve zweiter Klasse keinen Doppelpunkt (mit zusammenfallenden Tangenten) haben. Durch Q geht also eine Leitlinie α der Fläche. Jeder Erzeuger der Fläche geht durch einen Punkt von C^2, und durch P geht der Erzeuger f. Kein weiterer Erzeuger kann in π liegen, weil F^3 dritter Ordnung ist, und deshalb muss durch Q ein neuer Erzeuger f_1 gehen. Durch den beliebigen Punkt Q von α gehen also zwei Erzeuger, und α wird eine Doppellinie der Fläche sein. Aber diese Leitlinie muss geradlinig sein, denn schneidet eine Ebene eine krumme Leitlinie in A und B, dann müsste die Linie AB ganz in der Fläche liegen, was unmöglich ist, wenn A und B beliebige Punkte eines Bogens sind.

Eine Regelfläche F^3 hat also immer eine gerade Doppellinie a. Nehmen wir nun vier Erzeuger von welchen nicht

zwei durch denselben Punkt von α gehen, dann können überhaupt keine zwei einander schneiden, und die vier Erzeuger werden ausser von a noch von einer anderen Geraden b geschnitten. Diese muss auf der Fläche liegen und kann nur eine einfache Leitlinie sein. Es können aber speziell a und b zusammenfallen und ein windschiefes Element der Fläche bilden.

Man erhält also eine Regelfläche dritter Ordnung allgemeinster Art, wenn man als Leitlinien nimmt: eine Kurve C^2, eine im Raume durch einen Punkt A von C^2 gehende Gerade a, und noch eine solche Gerade b, welche keinen Punkt mit C^2 gemein hat.

Eine solche Fläche existiert sowohl als algebraisch, wie auch als nicht algebraisch. Um die Schnittpunkte mit einer Geraden l im Raume zu finden, legen wir wie immer eine einfache Linienfläche durch a, b und l, und diese schneidet die Ebene π von C^2 in einem Kegelschnitt, welcher durch die Spuren A und B von a und b in π gehen. Wir brauchen also nur C^2 als ein passend transformiertes Böhmersches Oval zu nehmen.

Jede durch die doppelte Leitlinie a gehende Ebene schneidet die Fläche in einer Geraden, aber wählt man B ausserhalb C^2, dann wird nicht jede durch b gehende Ebene die Fläche in zwei Geraden schneiden. Aus B gehen dann zwei Tangenten t_1 und t_2 an C^2_2, und die Ebenen (bt_1) und (bt_2) trennen jene durch b gehenden Ebenen, welche ausser in b in zwei Geraden schneiden, von jenen anderen, welche ausser b keinen Punkt mit der Fläche gemein haben.

Die Ebenen (bt_1) und (bt_2) schneiden a in zwei Punkten S_1 und S_2, durch welche zusammenfallend Erzeuger gehen. Diese Punkte, die pinch-points oder Grenzpunkte auf

a, zerlegen diese Gerade in zwei Strecken; nur die eine der Strecken ist eine eigentliche Doppellinie der Fläche.

Wir wollen nun dazu übergehen, zu untersuchen, ob es möglich ist, zwei Regelflächen dritter Ordnung F_1^3 und F_2^3 zu einer Fläche vierter Ordnung von M. I. zusammenzusetzen. Die zwei Flächen können nun jedenfalls keine krumme Linie miteinander gemein haben; eine durch zwei Punkte A und B dieser Kurve gehende Ebene würde in zwei Kurven dritter Ordnung schneiden, welche A und B mit einander gemein haben, so dass AB der Fläche angehören müsste, wenn $F_1^3 + F_2^3$ vierter Ordnung sein soll. Es haben aber die zwei Flächen in jeder Ebene Punkte miteinander gemein, d. h. sie müssen sich also notwendigerweise in Geraden schneiden.

Es ist nun ferner erstens nicht möglich, dass eine Schnittgerade ein gemeinsamer Erzeuger f sein kann, denn jede durch f gehende Ebene wird beide Flächen in (reellen) Kurven zweiter Ordnung schneiden. Es ist auch nicht möglich, dass eine Schnittgerade auf der einen Fläche eine Doppelgerade und auf der anderen eine einfache Leitlinie oder auch ein Erzeuger ist, denn auch in dem Fall wird man durch die Gerade gehende Ebenen finden können, in welchen Gerade liegen, die mit $F_1^3 + F_2^3$ mehr als vier Punkte gemein haben.

Eine durch keine Gerade der Flächen gehende Ebene schneidet dieselben in zwei C^3. Von diesen kann wie früher gesagt höchstens die eine einen Doppelpunkt haben. Die Flächen müssen deshalb notwendigerweise die Doppellinie *a* gemeinsam haben, und zwar so, dass die eigentlichen Doppelstrecken von *a*, je nachdem man *a* als eine Doppellinie der einen oder der anderen Fläche auffasst, keinen Punkt miteinander gemein haben. Eine beliebige durch *a*

gehende Ebene schneidet jede der Flächen in einem Erzeuger, und durch den Schnittpunkt derselben muss eine gemeinsame einfache Leitlinie gehen, d. h. die Flächen müssen sowohl die Doppelline a wie auch die einfache Leitlinie b miteinander gemein haben.

Nachdem wir nun die einzig mögliche Zusammenstellung von F_1^3 und F_2^3 festgestellt haben, kann man in der früheren Weise die Schnittpunkte einer beliebigen Geraden l mit $F_1^3 + F_2^3$ bestimmen. Eine durch a, b und l gehende einfache Regelfläche schneidet die Ebene von $C_1^3 + C_2^3$ in einem durch die Spuren A und B von a und b gehenden Kegelschnitt, und es kommt darauf an, ob ein beliebiger durch A und B gehender Kegelschnitt ausserhalb A und B die Kurve $C_1^3 + C_2^3$ in höchstens vier und wenigstens zwei Punkten schneidet.

Wir können leicht zwei solche Kurven bestimmen, wenn wir von einer algebraischen zweiteiligen Kurve C^3 ausgehen. Wir brauchen nur eine quadratische involutorische Transformation zu applizieren mit dem einen Hauptpunkt A auf dem Oval, dem zweiten B auf dem unpaaren Zweig der Kurve, während der dritte C beliebig innerhalb des Ovales gewählt wird, nur nicht in der Geraden AB. Dadurch geht das Oval in eine Kurve dritter Ordnung C_1^3 über, welche in A einen Doppelpunkt hat, und der unpaare Zweig von C^3 geht in eine andere Kurve C_2^3 über, welche nicht durch A, wohl aber wie auch C_1^3 durch B geht. Es ist klar, dass jeder durch A und B gehende Kegelschnitt die Kurve $C_1^3 + C_2^3$ ausserhalb A und B in höchstens vier und mindestens zwei Punkten schneidet.

Die konstruierte Fläche ist algebraisch, aber die zwei Flächen F_1^3 und F_2^3 sind nicht-algebraische Flächen dritter Ordnung.

§ 4.
Die Regelfläche vierter Ordnung von Maximalindex mit einer dreifachen Leitlinie.

Betrachten wir nun eine nicht zerfallene Regelfläche F^4 vierter Ordnung, und es sei f ein allgemeiner Erzeuger derselben. Eine durch f gehende Ebene π schneidet F^4 ausser in f noch in einer Kurve dritter Ordnung C^3, und diese schneidet f in einem oder in drei Punkten. Von diesen muss der eine ein Berührungspunkt von π mit F^4 sein, die zwei vom Berührungspunkt verschiedene Schnittpunkte von f mit mehrfachen Leitlinien.

Wenn nun die Fläche eine dreifache Leitlinie haben soll, dann muss C^3 einen auf f liegenden Doppelpunkt A haben können, und die Punkte A die dreifache Leitlinie bilden. Diese muss eine Gerade sein, denn jede Verbindungsgerade zweier Punkte derselben, durch welche drei Erzeuger gehen, muss der Fläche angehören, weil diese vierter Ordnung ist.

Durch jeden Punkt der dreifachen Leitgerade a gehen entweder drei oder auch nur ein Erzeuger, weil Grenzpunkte vorhanden sein könten. Das letztere ist aber unmöglich. Wenn nämlich durch einen Punkt A von a nur ein Erzeuger f geht, dann wird eine durch A gehende und f und a nicht enthaltende Ebene in einer Kurve C^4 ohne Doppelpunkte schneiden, weil F^4 ausser a keine andere mehrfache Leitlinie haben kann. C^4 kann also nicht von M. I. sein (siehe S. 8).

Die drei durch einen Punkt von a gehenden Erzeuger müssen in einer Ebene liegen.

Legt man nämlich durch zwei derselben, sagen wir a_1 und a_2, eine Ebene, wird diese, wenn nicht alle drei in einer Ebene liegen, die Fläche noch in einer Kurve zweiter

Ordnung schneiden, welche durch den Punkt $(a_1 a_2)$ geht und demnach jede der Geraden a_1 und a_2 in noch einem Punkt bzw. A_1 und A_2 schneidet. Diese Punkte sind Berührungspunkte der Fläche mit der Ebene $(a_1 a_2)$, und die Gerade $A_1 A_2$ würde eine Doppeltangente der Fläche sein, denn $A_1 A_2$ kann kein Erzeuger sein, weil die Fläche vierter Ordnung ist. Es müssen also alle die drei durch einen Punkt der Doppellinie gehenden Erzeuger in einer Ebene liegen, und diese wird die Fläche noch in einer einfachen Geraden b schneiden. Jede durch b gehende Gerade schneidet noch in einer C^3 mit einem dreifachen Punkt also in drei Geraden; die Ebene berührt freilich auch dann die Fläche dreimal, aber die Verbindungslinie zweier Berührungspunkte ist eine Gerade der Fläche.

Es fragt sich nun, ob eine solche F^4 auch wirklich von M. I. sein wird. Um dies zu untersuchen, bemerken wir, dass wenn wir durch einen Erzeuger f eine Ebene μ legen, diese F^4 ausser in f noch in einer C^3 schneidet, welche in $A = (\mu a)$ einen Doppelpunkt hat. Nehmen wir nun in einer Ebene eine C^3 mit Doppelpunkt in A. Durch A sowie durch einen Punkt B in der Ebene von C^3, aber ausserhalb dieser Kurve, legen wir im Raume zwei Gerade, b. z. w. a und b; die Fläche wird dann als eine Regelfläche mit a und b als Leitlinien bestimmt. Hier sehen wir nun sogleich, dass B innerhalb des Ovales von C^3 gewählt werden muss; sonst würde man aus B eine Tangente t an C^3 legen können, und die Ebene (bt) würde a in einem Grenzpunkt treffen, während doch a keinen solchen Punkt enthalten darf.

Diese Bedingung ist aber auch hinreichend, wenn nur die Regelfläche vierter Ordnung ist. Legen wir nämlich durch A und B einen beliebigen Kegelschnitt c. Wenn dieser mit dem Oval in A einen zweifach zu rechnenden Punkt gemein hat, dann wird er wenigstens zwei einfache Punkte

mit dem Oval gemein haben, und hat er in A einen einfachen Punkt mit dem Oval gemein, dann wird er auch in A einen einfachen Punkt mit dem unpaaren Pseudozweig von C^3 gemein haben, so dass er in jedem Fall wenigstens zwei Punkte mit C^3 gemein haben wird.

Wenn C^3 algebraisch ist, dann ist es klar, dass C höchstens vier Punkte mit C^3 gemein hat. Aber dasselbe kann auch der Fall sein, wenn C^3 nicht algebraisch ist, indem man nämlich in früher angegebener Weise von einem Böhmeschen Oval den Ausgangspunkt nimmt.

Wir haben also:

Eine Fläche vierter Ordnung mit einer dreifachen Leitlinie ist von Maximalindex, wenn die drei durch einen Punkt der Leitlinie gehenden Erzeuger in einer Ebene liegen und diese Leitlinie keine Grenzpunkte hat.

§ 5.

Die Regelfläche vierter Ordnung von Maximalindex mit zwei Leitlinien.

Wir wollen nun eine Regelfläche F^4 von M. I. ohne dreifache Leitlinie betrachten. Eine durch einen Erzeuger f gehende Ebene μ schneidet ausser in f noch in einer Kurve C^3, welche durch den Berührungspunkt M von μ mit der Fläche geht. Ausser M muss f noch zwei getrennte oder zusammenfallende Punkte mit C^3 gemein haben, denn M als einziger Schnittpunkt ist unmöglich. Aus dem Punkt M darf nämlich keine Tangente an C^3 gehen, welche ausserhalb M berührt, denn eine solche würde eine Doppeltangente der Fläche sein. Deshalb muss M entweder auf einem Oval von C^3 liegen oder auch muss diese Kurve einen Doppelpunkt haben, und M auf der Schleife derselben

liegen. Die erstere Möglichkeit ergibt aber, dass die Fläche F^4 reduzibel ist, — wir kommen in der Tat zu der in zwei Flächen dritter Ordnung zerlegbaren F^4 zurück — und jede durch einen Punkt der Schleife gehende und in μ liegende Gerade hat drei Punkte mit der Kurve C^3 gemein. Die zwei von M verschiedenen Punkte bilden, wenn f sich stetig ändert, die Leitlinien, und zwar doppelte Leitlinien der Fläche. Wir sehen also, dass jeder Erzeuger die Leitlinie — oder, wenn man will, das Leitliniensystem — in zwei Punkten schneidet.

Nehmen wir nun einen Punkt A der Leitlinie, durch den zwei Erzeuger f_1 und f_2 gehen. Weil die Fläche nicht abwickelbar ist, können wie A so gewählt denken, dass f_1 und f_2 nicht zusammenfallen, und es mögen diese Geraden das Leitliniensystem das zweite Mal in B_1 bzw. B_2 schneiden. Weil die Fläche nicht abwickelbar ist, können wir auch voraussetzen, dass f_1 und f_2 nicht in B_1 bzw. B_2 die dortige Leitlinie β berühren.

Die Ebene $(f_1 f_2)$ schneidet die Fläche ausser in f_1 und f_2 noch in einer durch B_1 und B_2 gehenden Kurve C^2 zweiter Ordnung. Wir können voraussetzen, dass diese Kurve — wenn sie eine krumme Linie ist — weder f_1 in B_1 noch f_2 in B_2 berührt. Wenn nämlich C^2 in B_1 den Erzeuger f_1 berührte, dann würden die zwei Ebenen, welche in B_1 die Fläche berühren, zusammenfallen, weil f_1 wie oben bemerkt keine Tangente an der Doppelkurve β ist. Eine durch B_1 gehende (aber nicht β in B_1 berührende) Ebene würde dann F^4 in einer Kurve mit einer Spitze in B_1 schneiden. Dies kann einmal geschehen, aber — wenn die ganze Leitlinie nicht geradlinig ist — auch nur einmal, weil man sonst eine Schnittkurve mit zwei Spitzen haben könnte, was nicht angeht, wenn F^4 von M. I. ist.

Wenn aber die krumme Linie C^2 weder f_1 in B_1 noch f_2 in B_2 berührt, dann muss sie f_1 in einem neuen Punkt C_1 und f_2 in einem neuen Punkt C_2 schneiden. Aber dann würde $(C_1 C_2)$ eine doppel berührende Tangente an F^4 sein, was nicht angeht. Die Kurve C^2 muss deshalb zerfallen, und zwar in die Gerade $B_1 B_2$ als Doppellinie.

Aus alle dem folgt, dass man immer einen Punkt A so wählen kann, dass die durch die zwei durch A gehenden Erzeuger f_1 und f_2 gehende Ebene μ ausser in f_1 und f_2 nur noch in einer doppelten Linie $B_1 B_2 = b$ schneidet. Aber dann wird jede durch b und einen beliebigen anderen nicht in b liegenden Punkt A der Leitlinien gehende Ebene die Fläche in zwei Geraden schneiden. Aber ebenso wird man sehen, dass alle von einem Punkt von b ausgehenden Erzeuger eine Gerade a schneiden, d. h.:

Die Fläche muss zwei Gerade als doppelte Leitlinien haben.

Aber nicht jede Regelfläche vierter Ordnung dieser Art ist von M. I. Wir fügen zugleich die folgende Forderung hinzu:

Höchstens auf einer der Leitgeraden können pinch-points — oder Grenzpunkte — liegen, wenn die Fläche von M. I. sein soll.

Ein Grenzpunkt ist ein Punkt auf einer Leitlinie, welcher zwei Teile derselben trennt; aus Punkten des einen Teiles gehen zwei Erzeuger mehr als aus einem Punkt des anderen; aus dem Grenzpunkt geht — ausser einfach zu rechnenden Erzeugern — immer eine mehrfach zu rechnender. Die Zahl der Grenzpunkte muss paar sein.

Ist in unserem Fall A_1 ein Grenzpunkt z. B. auf der Linie a_1 dann gehen aus einem in der Nähe von A_1 liegenden Punkt P zwei Erzeuger oder auch keine, jenach-

dem P auf der einen oder auf der anderen Seite von A_1 liegt.

Denken wir uns nun, dass es solche Grenzpunkte gibt, sowohl auf a wie auf b. Durch a legen wir eine Ebene μ, welche b in einem Punkt schneidet, aus welchem kein Erzeuger geht. Die Ebene hat dann ausser a keinen Punkt mit der Fläche gemein. Eine in μ liegende Gerade, welche durch einen Punkt von a geht, aus dem kein Erzeuger geht, wird also keinen Punkt mit F^4 gemein haben, so dass die Fläche nicht von M. I. sein kann.

Weil die Leitlinien a und b nicht in einer Ebene liegen, können zwei Erzeuger sich nur in einem Punkt dieser Linien schneiden. Die Fläche kann deshalb ausserhalb der Leitlinien keine andere Doppellinie haben als ein doppelter Erzeuger; dass zwei solche in der irreduktiblen F^4 unmöglich sind, ist ersichtlich. Man hat nun:

Eine Regelfläche vierter Ordnung mit zwei geraden (doppelten) Leitlinien und keinem doppelten Erzeuger kann nicht von M. I. sein.

Legt man nämlich durch einen Erzeuger f eine Ebene μ, dann schneidet sie in diesem Fall ausser in f noch in einer Kurve C^3 dritter Ordnung ohne Doppelpunkt, welche durch die Schnittpunkte A und B von μ mit den Leitlinien geht. Aber aus A gehen dann immer wenigstens zwei Tangenten an C^3, welche ausserhalb A berühren. Die durch diese Tangenten und a gehenden Ebenen bestimmen Grenzpunkte auf b. Ebenso kann man Grenzpunkte auf a bestimmen. Dem vorigen Satz zufolge kann F^4 also nicht von M. I. sein.

Wenn die Fläche einen doppelten Erzeuger hat, ist es einfacher, die Schnittebene μ durch den doppelten Erzeuger g zu legen. Die Ebene schneidet dann ausser in g noch in

einer Kurve zweiter Ordnung C^2. Die Schnittpunkte A und B von μ mit a und b liegen nicht auf C^2, sie können entweder beide ausserhalb C^2 oder beide innerhalb C^2 liegen, oder auch kann der eine ausserhalb, der andere innerhalb C^2 liegen.

Im ersten Fall kann die Fläche nicht von M. I. sein, denn die Tangenten an C^2 aus A und B ergeben Grenzpunkte auf b bzw. a. Im zweiten Fall gibt es weder Grenzpunkte auf a noch auf b. Aber die Fläche kann dennoch nicht von M. I. sein. Es kommt ja wie oft bemerkt darauf an, ob jeder durch A und B gehende Kegelschnitt ausserhalb A und B wenigstens zwei Punkte mit C^2 gemein hat. Wenn aber A und B beide innerhalb C^2 liegen, dann wird ein Geradenstück AB auch innerhalb C^2 liegen, und ein diesem doppelgerechneten Geradenstück hinreichend nahe liegender Kegelschnitt wird keinen Punkt mit C^2 gemein haben. Wenn aber A und B auf verschiedenen Seiten von C^2 liegen, dann wird jeder durch A und B gehende Kegelschnitt wenigstens zwei Punkte mit C^2 gemein haben. Wenn wir also im voraus wissen, dass die Fläche vierter Ordnung ist, dann hat man:

Eine Regelfläche vierter Ordnung mit zwei geraden Leitlinien und einem doppelten Erzeuger ist von Maximalindex dann und nur dann, wenn sich auf einer und nur einer der Leitlinien Grenzpunkte finden.

Dass Flächen dieser Art, sowohl algebraische wie auch nicht algebraische existieren, ist leicht zu sehen. Man braucht ja nur eine Kurve C^2 zweiter Ordnung herzustellen, welche von jedem durch einen ausserhalb C^2 liegenden Punkt A in höchstens vier Punkten geschnitten wird (siehe § 1). Wählt man dann einen beliebigen Punkt B innerhalb C^2

und sind a und b zwei durch A bzw. B gehende Gerade, welche nicht in der Ebene von C^2 liegen, dann bestimmen a, b und C^2 als Leitlinien die gesuchte F^4 von M. I.

Wir wollen zum Schluss noch die restierende formal möglichen Zusammensetzungen von Regelflächen zu einer Fläche vierter Ordnung von M. I. kurz in Betracht ziehen. Diese erweisen sich alle als ausgeschlossen.

Erstens kann man nicht zwei Flächen vierter Ordnung zu einer F^4 von M. I. zusammenstellen, denn die ebenen Schnitte von F^4 können nicht von M. I. sein (siehe § 1).

Dasselbe gilt auch für eine F^4 in Verbindung mit einer F^2. Man braucht, um das zu sehen, nur eine Ebene durch einen Erzeuger der Fläche zweiter Ordnung und einen Punkt der Leitlinie der F^4 — durch den zwei Erzeuger gehen — zu legen. Diese schneidet F^4+F^2 in einer Kurve vierter Ordnung in Verbindung mit zwei Geraden, und diese Schnittkurve kann nicht vierter Ordnung sein.

In ganz derselben Weise sieht man, dass eine F^3 in Verbindung mit einer F^2 fünfter Ordnung sein wird. Um so mehr können also zwei F^3 und eine F^2 keine Fläche vierter Ordnung bilden.

Wir haben also in der Tat im obigen alle reduktiblen und irreduktiblen Regelflächen vierter Ordnung von Maximalindex gefunden.

§ 6.

Regelflächen n-ter Ordnung von Maximalindex.

Die Flächen, welche wir hier in Betracht ziehen, müssen völlig stetig sein (sowohl als Punkt- wie als Ebenengebilde); auch setzen wir voraus, dass die Fläche nicht unbegrenzt viele mehrfach zu rechnende Erzeuger hat. Noch machen wir die sehr wesentliche Veraussetzung, dass die Fläche

sich nicht in verschiedene Blätter zerlegen lässt, was nicht damit äquivalent ist, dass die Fläche, wenn algebraisch, auch algebraisch irreduktibel ist. Aber es folgt daraus, weil die Fläche eine Regelfläche ist, dass eine ebene Schnittkurve derselben sich nur dann in getrennte Zweige zerlegen lässt, wenn die Kurve aus einer Leitlinie und übrigens nur Erzeugern zusammengesetzt ist.

Durch einen einfach zu rechnenden Erzeuger f legen wir eine Ebene, welche die Fläche F^n ausser in f noch in einer C^{n-1} von M. I. schneidet. Diese hat Punkte mit f gemein, nämlich $n-1$ oder $n-3$ getrennte oder zusammenfallende Punkte. Von diesen kann nur ein Punkt ein Berührungspunkt von π mit F^n sein. Die übrigen müssen Schnittpunkte mit einer mehrfachen Leitlinie sein. Durch wenigstens einen Punkt von f geht also jedenfalls eine Leitlinie. Dass diese eine Gerade sein muss, könnten wir wesentlich wie im vorigen § dartun, ziehen es aber vor, sogleich den folgenden allgemeinen Satz aufzustellen, der für alle Flächen von M. I. Bedeutung hat:

Jede Doppellinie und allgemeiner jede mehrfache Linie einer Fläche von Maximalindex muss aus Geraden zusammengesetzt sein.

Es sei t eine Tangente einer als nicht geradlinig vorausgesetzten Doppellinie. Durch eine Gerade l, welche t schneidet, aber nicht durch deren Berührungspunkt M geht, legen wir Ebenen μ. Weil wir voraussetzen können, dass t kein Erzeuger ist, dass M ein gewöhnlicher Punkt der Doppelkurve, und dass (lt) keine dieselbe in M oskulierende Ebene ist, wird die Schnittkurve der Fläche mit der Ebene (lt) in der Nähe von M aus zwei Elementarbögen zusammengesetzt sein, welche t als gemeinsame Tangente haben.

Wir betrachten nun zwei durch l gehende Ebenen, welche beide in der Nähe von (lt) liegen, aber durch diese getrennt sind. Die eine der Ebenen schneidet die Doppelkurve in zwei in der Nähe von M liegenden Punkten und also die Fläche in der Nähe von M in zwei Elementarbögen, welche sich in den genannten zwei Punkten schneiden. Die andere Ebene schneidet in der Nähe von M in zwei Elementarbögen, welche keinen Punkt miteinander

Fig. 1.

Fig. 2.

gemein haben. Aber eine Figurenbetrachtung zeigt dann, dass in einer der Ebenen Doppeltangenten auftreten, und das ist für eine Fläche von M. I. nicht zulässig (siehe Fig. 1 und 2). Dass die Doppelkurve eine Spitzkante der Fläche sein kann, ist ausgeschlossen.

Der Satz bleibt auch noch gültig, wenn in der Doppellinie sich mehrere Blätter der Fläche schneiden.

Durch eine jetzt nachgewiesene Leitgerade, wir nennen sie a, legen wir eine Ebene π. Diese hat ausser a noch Punkte mit F^n gemein, welche eine Kurve C bilden. Alle Erzeuger müssen entweder a oder auch C treffen, wenn nicht C aus lauter Erzeugern zusammengesetzt ist. Das letztere muss aber der Fall sein, weil wir ausdrücklich daran festhalten, dass unsere Fläche unzerlegbar sein soll; sonst würden jene Erzeuger, welche a treffen, einen Teil, und jene, welche C treffen, einen anderen Teil von F^n bilden.

Wir haben also gesehen, dass die Fläche eine Gerade a haben muss mit der Eigenschaft, dass jede durch a gehende Ebene μ, welche ausserhalb a Punkte mit der Fläche gemein hat, dieselbe in Erzeugern schneidet, so dass man dadurch alle Erzeuger der Fläche erhält. Es ist nicht abgemacht, dass durch jeden Punkt von a Erzeuger gehen.

Aber die Fläche muss noch eine andere Leitlinie b haben. Eine Fläche von Maximalindex ist ja auch von Maximalklassenindex, und muss demnach eine Gerade b enthalten mit den analogen Eigenschaften: dass durch die in b liegenden Punkte Erzeuger gehen, so dass man dadurch alle Erzeuger der Fläche erhält. Es ist nicht abgemacht, dass jede durch b gehende Ebene ausser b noch Punkte mit F^n gemein hat. Den Fall, dass a und b zusammenfallen, so dass sie ein windschiefes Element bilden, betrachten wir als einen Grenzfall.

Wir legen nun eine Ebene π, welche keinen Erzeuger enthält, und a und b in A bzw. B schneidet; die Fläche schneidet sie in einer Kurve C^n von M. I. Man erhält alle Erzeuger, wenn man durch a eine Ebene μ legt, welche b in N und C^n in $M_1, M_2 \ldots$ schneidet, wonach $NM_1, NM_2 \ldots$ die in μ liegenden Erzeuger sind. Weil jede durch A gehende und in π liegende Gerade die Kurve C^n ausser in A noch in, sagen wir p oder $p-2$ Punkten schneidet, werden durch jeden Punkt von b entweder p oder $p-2$ Erzeuger gehen. Wenn diese Möglichkeiten beide eintreffen können, wird jedes Geradenstück B_1B_2 von b, durch dessen Punkte p Erzeuger gehen, von einem Nachbarstück B_2B_3, durch dessen Punkte $p-2$ Erzeuger gehen, durch einen pinch-point B_2 getrennt sein. Wir wollen nun zeigen, dass wenn sich ein solcher Punkt auf b findet, dann a jedenfalls keinen pinch-point enthalten kann. Denken wir uns nämlich, dass

durch jeden Punkt B' von $B_1 B_2$ p Erzeuger gehen, durch jeden Punkt B'' von $B_2 B_3$ $p-2$ Erzeuger und weiter durch einen Punkt A' in einer Strecke $A_1 A_2$ von a q Erzeuger und durch einen Punkt A'' einer Strecke $A_2 A_3$ $q-2$ Erzeuger. Es möge die Gerade $A_2 B_2$ die Fläche ausser in diesen Punkten noch in, sagen wir t Punkten schneiden. Eine $A_2 B_2$ hinreichend naheliegende Gerade, welche a und b schneidet, wird dann ausserhalb dieser Geraden auch t Punkte mit der Fläche gemein haben. Aber von diesen naheliegenden Geraden, wird eine Gerade $A'B'$ und eine Gerade $A''B''$ mit der Fläche eine Zahl von Punkten gemein haben, deren Differenz 4 ist, und das geht nicht für eine Fläche von M. I.

Pinch-points auf b liegen in Ebenen, welche durch a gehen und die Kurve C^n berühren; entsprechend werden eventuell pinch-points auf a bestimmt. Hieraus folgt, dass höchstens aus einem der Punkte A und B Tangenten an C^n gehen, welche ausserhalb A bzw. B berühren. Wir bemerken, dass wenn z. B. A ein Inflexionspunkt auf einem der durch A gehenden Bögen von C^n ist, dann die Wendetangente in A den ausserhalb A berührenden Tangenten zugerechnet werden soll.

Nehmen wir nun an, dass durch B keine Tangente an C^n geht, welche ausserhalb B berührt. Dann wird jede durch B gehende Gerade eben n Punkte (und nicht $n-2$) mit der Kurve gemein haben, denn dies ist der Fall für eine in B berührende Gerade; jede Tangente an C^n schneidet nämlich in n Punkten, wenn der Berührungspunkt mit ihrer Multiplizität mitgerechnet wird.

Die Gerade AB hat ausserhalb A und B keinen Punkt mit der Kurve gemein, denn ein solcher Punkt würde die Gerade AB als einen Erzeuger erweisen, während wir vor-

ausgesetzt haben, dass die Ebene π von C^n keinen Erzeuger enthält.

Wenn nun A auf der Kurve die Multiplizität r, und B die Multiplizität s hat, dann muss man also haben

$$r + s = n.$$

Es fragt sich nun, ob r und s alle mit dieser Bedingung verträglichen Werte annehmen können. Wir wissen in diesem Augenblick nur, dass es die zwei Möglichkeiten gibt: entweder gehen aus den zwei Punkten A und B keine Tangenten an C^n, oder auch aus dem einen Punkt, sagen wir A, Tangenten, während aus B keine Tangente an C^n geht.

Wir wollen erst die letztere Möglichkeit in Betracht ziehen. Es kommt hierbei, wie wir fortwährend erörtert haben, darauf an, die Kurve C^n so zu bestimmen, dass sie von jedem durch A und B gehenden Kegelschnitt in höchstens n und mindestens $n-2$ Punkten geschnitten wird.

Eine durch A gehende Tangente möge einen Bogen α der Kurve in einem Punkt M berühren. Wir wollen nun den Nachweis führen, dass diese Tangente ausserhalb A und M keinen weiteren Punkt mit der Kurve gemein haben kann, wenn C^n von M. I. ist. Denken wir uns nämlich, N sei ein weiterer Schnittpunkt. Die Gerade BN schneidet überall, und die Gerade AN ausserhalb M, die Kurve unter einem endlichen Winkel — vorausgesetzt, dass überhaupt neue Schnittpunkte auftreten. Daraus folgt, dass, wenn man das Geradenpaar $(AN \cdot BN)$ durch eine Hyperbel ersetzt, welche dem Geradenpaar hinreichend nahe liegt, dann diese mit der Kurve ebensoviele Punkte gemein hat, wie das Geradenpaar, wenn man, wohl zu bemerken, nur jene Punkte in Betracht zieht, welche nicht in unmittelbarer Nähe von M und N liegen.

Wir betrachten nun die Kegelschnitte, welche durch A, B und N gehen und zugleich in dem letztgenannten Punkt die Kurve berühren. Jeder solche Kegelschnitt wird durch einen neuen fünften Punkt M_1 bestimmt. Wählt man diesen in AN — ausserhalb A und N — erhält man das oben genannte Geradenpaar; wählt man M_1 hinreichend nahe an AN — nicht in unmittelbarer Nähe von A und N — erhält

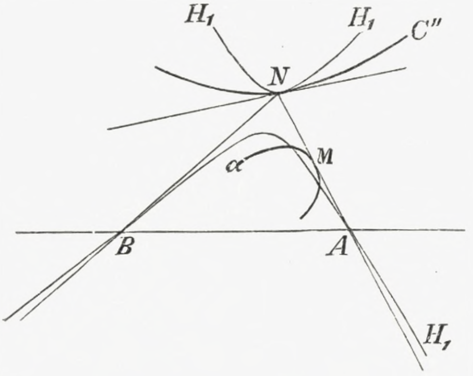


Fig. 3.

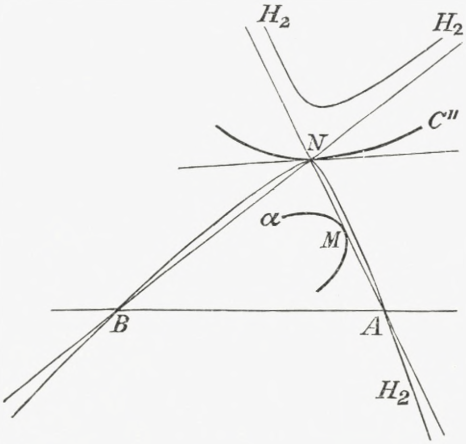


Fig. 4.

man eine dem Geradenpaar beliebig nahe liegende Hyperbel. Wir wählen nun M_1 auf dem Kurvenbogen α und nahe an M (siehe Fig. 3). Die hierdurch bestimmte Hyperbel H_1 muss dann noch einen in der Nähe von M liegenden Punkt mit dem Bogen α gemein haben und hat also in der Nähe von M und N mit der Kurve vier Punkte gemein, von welchen zwei in N fallen.

Wählen wir aber M_1 wieder in der Nähe von M, aber jetzt so, dass M_1 und der Kurvenbogen α auf verschiedenen Seiten von AN liegen, dann erhält man eine Hyperbel H_2, welche in der Nähe von M keinen Punkt mit der Kurve gemein hat. Die Hyperbel berührt die Kurve in N, aber man kan H_2 in einen Büschel, mit A und B als zwei der

Basispunkte, einlegen und in diesem Büschel eine neue Hyperbel H_2' bestimmen, welche H_2 beliebig nahe liegt, und welche weder in der Nähe von M noch in der Nähe von N Punkte mit der Kurve gemein hat (siehe Fig. 4).

Die eine der zwei gefundenen Hyperbeln schneidet also in vier Punkten mehr als die andere, was unmöglich ist, wenn jeder durch A und B gehende Kegelschnitt die Kurve in n oder in $n-2$ Punkten schneiden soll.

Wenn also die Kurve C^n die verlangte Eigenschaft haben soll, dann kann ein Punkt N gar nicht vorkommen, d. h. es muss A ein mehrfacher Punkt von der Ordnung $n-2$ und B deshalb ein gewöhnlicher Doppelpunkt sein.

Wir bemerken noch, dass aus A eben zwei Tangenten t_1 und t_2 gehen, welche ausserhalb A berühren. Eine Gerade m, welche A mit einem Kurvenpunkt M_1 verbindet, schneidet nämlich noch in einem und nur einem Punkt M_2, und die Verhältnisse in der Nähe eines Berührungspunktes (oder einer Spitze) M ergeben, dass M_1 und M_2 in entgegengesetztem Sinn auf C^n laufen; M_1 und M_2 werden deshalb zweimal zusammenfallen, d. h. auf der doppelten Leitlinie der Fläche finden sich zwei pinch-points. Diese Punkte sind die Schnittpunkte von b mit den Ebenen (at_1) und (at_2).

Jetzt können wir den umgekehrten Satz aufstellen:

Jede Regelfläche n-ter Ordnung mit einer $(n-2)$-fachen und einer doppelten Leitgeraden ist, wenn die letztere zwei Grenzpunkte, die erstere aber keine solche hat, immer von Maximalindex.

Die zwei Grenzpunkte auf der doppelten Leitlinie b zerlegen diese in zwei Strecken; durch einen Punkt der einen Strecke gehen zwei, aus einem Punkt der anderen kein Erzeuger. Wir legen nun durch eine beliebige Gerade l eine

Ebene μ, welche b in einem Punkt B schneidet, durch den kein Erzeuger geht. Die Schnittkurve von μ mit der Fläche F^n hat im Schnittpunkt A mit der anderen Leitlinie a einen $(n-2)$-fachen Punkt, sie geht aber nicht durch B; wir wissen nur, dass aus B keine Tangenten an C^n gehen. Wir zerlegen nun die Kurve in Pseudozweige φ, welche von A ausgehen. Jede von diesen wird unpaar sein. Die Gerade BA hat nämlich ausserhalb A und B keine Punkte mit C^n gemein, und sie kann in A an einem Zweig φ keine Stützgerade sein; aus B gehen nämlich keine Tangenten an φ, und die Zahl der aus einem Punkt an einen Zweig gehenden Stützgeraden muss paar sein. Die Gerade BA schneidet also φ in einem und nur einem einfach zu zählenden Punkt A, so dass φ unpaar sein muss. Die Kurve C^n ist also aus $n-2$ von A ausgehenden unpaaren Pseudozweigen zusammengesetzt und hat also mit jeder Geraden mindestens $n-2$ Punkte gemeinsam.

Wir haben nun zweitens die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass weder aus A noch aus B Tangenten an C^n gehen, welche ausserhalb A und B berühren (womit auch ausgeschlossen werden soll, dass eine in A oder in B berührende Tangente eine Wendetangente ist). Jede durch A gehende Gerade m schneidet, wie wir gesehen haben, in $n-r=s$ Punkten ausserhalb A (wobei ein Nachbarpunkt zu A als ein von A verschiedener Punkt betrachtet werden soll). Schneidet m die Kurve in $M_1, M_2 \ldots M_s$, dann müssen alle diese Punkte auf C^n in demselben Sinn laufen, denn teils kann die Anzahl nicht geändert werden, teils können zwei derselben nicht zusammenfallen.

Wir wollen erst nachweisen dass C^n ausserhalb A und B keine Doppelpunkte haben kann. Nehmen wir nämlich an, dass C^n in C einen Doppelpunkt hat.

Wenn dann ein Punkt M_1 in einem bestimmten Sinn einen der durch C gehenden Bögen durchlaüft, dann müssen der obigen Bemerkung zufolge die gegen C laufenden Schnittpunkte, M' und M'', der Geraden AM_1 und BM_1 mit dem anderen durch C gehenden Bogen beide in demselben Sinn laufen; das analoge würde auch gelten, wenn C ein mehrfacher Punkt wäre. Das fordert aber, dass die Punkte A und B nicht durch die Tangenten in C getrennt sind (siehe Fig. 5). Wir können nun, ohne die Allgemeinheit einzuschränken, annehmen, dass die Schnittpunkte P und Q der Tangenten in C mit der Geraden AB auf der endlichen Strecke AB liegen, und es mögen die Punkte $APQB$ eine Folge bilden. Wir nehmen nun zwei Punkte A' und B', welche A und B beliebig nahe, und zugleich auf den Strecken AP bzw. QB liegen, und bestimmen eine durch A und B gehende Hyperbel H', welche CA' und CB' als Asymptoten hat, und also diesen Geraden beliebig nahe liegt. Diese Hyperbel hat in unmittelbarer Nähe von C keine Punkte mit C^n gemein und sonst ausserhalb A und B nur Punkte, welche den Schnittpunkten von C^n mit dem Geradenpaar (CA CB) beliebig nahe liegen (siehe Fig. 6).

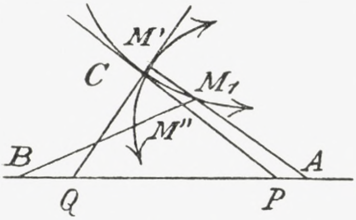


Fig. 5.

Wir können aber auch zwei andere Punkte A'' und B' nehmen, welche A und B beliebig nahe liegen, jedoch nicht auf den Strecken AP und QB. Eine durch A und B gehende Hyperbel H'' mit CA'' und CB'' als Asymptoten hat in unmittelbarer Nähe von C 4 Punkte mit C^n gemein, und sonst ausserhalb A und B nur Punkte, welche den Schnittpunkten von C^n mit H' beliebig nahe liegen (siehe Fig. 7).

Die Kegelschnitte H' und H'' haben also Punkte mit

C^n gemein, deren Anzahl um 4 differieren, was nicht zulässig ist. Wir haben also gefunden, dass unsere Leitkurve C^n ausserhalb A und B keine Doppelpunkte haben kann.

Die Punkte A und B sind mehrfache Punkte von den Ordnungen r bzw. s, wo $r+s=n$, und wir denken

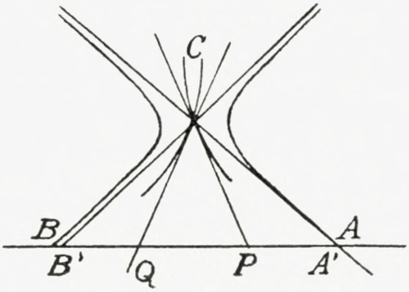


Fig. 6.

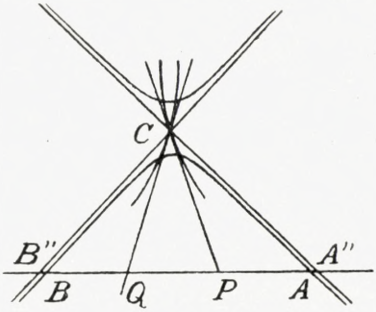


Fig. 7.

uns $r > s \geqq 1$. Wir zerlegen nun wie im vorigen Fall die Kurve von A aus in Pseudozweige, und auf jedem von diesen muss A ein Winkelpunkt sein. Wenn nämlich die Anfangstangente und die Schlusstangente eines Zweiges in A zusammenfallen, ohne dort eine Spitze zu bilden, dann wird der Pseudozweig ein völligstetiger Zweig sein, den wir für sich betrachten, sodass C^n als zerfallen betrachtet wird.

Weil $r > s$, gibt es wenigstens einen von A ausgehenden Pseudozweig φ, welcher nicht durch B geht. Die Gerade BA kann für φ keine von B ausgehende Stützgerade sein, denn die Zahl der aus einem Punkt B gehenden Stützgeraden muss immer paar sein, aus B geht aber keine eigentliche Tangente an φ, und φ hat ausser A keinen anderen Winkelpunkt. Der Schnittpunkt A von BA mit φ muss deshalb als ein einfacher Schnittpunkt gerechnet werden, und die Gerade hat ausser A und B keine weiteren Punkte mit C^n gemein. Hieraus folgt, dass φ unpaar sein muss. Den Winkelpunkt in A kann

man beliebig wenig abrunden, und hierdurch wird keine neue Doppeltangente geschaffen, da aus A keine Tangenten an φ gehen. Die abgerundete Kurve ist also eine unpaare Kurve ohne Doppelpunkte, Doppeltangenten und Spitzen, also eine Kurve dritter Ordnung, und das bleibt auch bestehen, wenn die Abrundung aufgehoben wird.

Jetzt können wir endlich den Nachweis führen, dass B auf C^n ein einfacher Punkt sein muss. Erstens sehen wir, dass B kein mehrfacher Punkt auf einem von A ausgehenden Zweig ψ sein kann. Wenn nämlich B ein mehrfacher Punkt auf ψ wäre, dann könnte man noch ψ von B aus in (wenigstens zwei) Pseudozweige zerlegen, und von diesen könnte nur einer durch A gehen, da A ein einfacher Punkt auf ψ ist. Ein anderer nicht durch A gehender Zweig müsste unpaar sein — was man ganz wie oben sieht — und diese würde einen der früher genannten nicht durch B gehenden Zweige φ in wenigstens einem von A und B verschiedenen Punkt treffen, was ausgeschlossen ist, da C^n ausserhalb A und B keine Doppelpunkte haben darf.

Es kann also B nur dann ein mehrfacher Punkt sein, wenn mehrere von A ausgehende Pseudozweige sich in B schneiden. Ein solcher Zweig ψ_1 muss aber paar sein, denn die Gerade AB schneidet jedenfalls ψ_1 nur einmal in B, und die Gerade BA kann keine von B ausgehende Stützgerade sein, weil durch B keine andere (ausserhalb B berührende) Stützgerade an ψ_1 geht, so dass auch A ein einfacher Schnittpunkt von BA mit ψ_1 ist. Rundet man nun ψ_1 in A ab, dann wird er eine paare Kurve ohne Doppelpunkte, Doppeltangenten und Spitzen. Diese wird also eine Kurve zweiter Ordnung sein, und das kann nicht geändert werden, wenn die Abrundung aufgehoben wird (weil aus A keine Tangenten an ψ_1 gehen). Jeder andere von A ausgehende

und B enthaltende Pseudozweig muss auch zweiter Ordnung sein. Zwei Kurven zweiter Ordnung, welche zwei und nur zwei Punkte miteinander gemein haben, werden aber immer Tangenten miteinander gemein haben, und das ist hier ausgeschlossen. Es kann also nur ein von A ausgehender Pseudozweig durch B gehen, und B muss ein einfacher Punkt der Kurve sein; hieraus folgt, dass A ein $(n-1)$facher Punkt ist.

Wir haben im obigen $r > s$ vorausgesetzt. Wenn nun $r = s$, dann hat man erstens die Möglichkeit, dass alle von A ausgehenden Pseudozweige φ durch B gehen. Diese Zweige sind dem obigen zufolge zweiter Ordnung, und das ist wie oben gesagt unmöglich, wenn C^n von M. I. sein soll. Wenn aber nicht alle Zweige φ durch B gehen, dann muss B mindestens auf einem der von A ausgehenden Pseudozweige — sagen wir ψ — ein mehrfacher Punkt sein. Ein von B ausgehender und nicht durch den auf ψ einfachen Punkt A gehender Pseudozweig von ψ muss — wie man ganz wie früher sieht — unpaar sein und demnach in einem Schnittpunkt mit einem Zweig φ einen ausserhalb A und B liegenden Doppelpunkt von C^n gehen, was ausgeschlossen ist. Wenn wir also den trivialen Fall $r = s = 1$ auslassen, dann ist $r = s$ nicht möglich.

Wir haben also gefunden, dass wenn sich auf den Leitlinien kein Grenzpunkt findet, die eine Leitlinie $(n-1)$-fach, die andere einfach sein muss. Umgekehrt sehen wir nun auch leicht:

Eine Regelfläche n-ter Ordnung mit einer Leitgeraden $(n-1)$-ter Ordnung und einer einfachen Leitgeraden ist, wenn keine Grenzpunkte vorhanden sind, immer von Maximalindex.

Es wird hier das einfachste sein, durch einen Erzeuger

m der Fläche F^n eine Ebene μ zu legen. Diese schneidet F^n in einer Kurve C^{n-1}, welche $(n-2)$mal durch den Schnittpunkt A mit der $(n-1)$fachen Leitlinie a, aber nicht durch B geht. Die Gerade AB schneidet in diesem Fall die Kurve C^{n-1} ausser in A noch in einem Punkt C. Man sieht nun ganz wie früher, dass jeder von A ausgehende nicht durch C gehende Pseudozweig φ unpaar sein muss, während der Pseudozweig ψ, der durch C geht, paar sein muss, noch zumal so, dass er zweiter Ordnung ist; hätte nämlich eine Gerade mehr als 2 Punkte mit ψ gemein, würde sie mit C^{n-1} mehr als $2+(n-3) = (n-1)$ Punkte gemein haben. Wir sehen auch in derselben Weise, dass C^{n-1} keine Doppeltangenten haben kann: eine Gerade z. B., welche ψ und zugleich einen Zweig φ berührt, würde mindestens $2+3+(n-4) = n+1$ Punkte mit C^{n-1} gemein haben. Es ist also C^{n-1} und somit auch F^n von Maximalindex.

Es erübrigt noch die Existenz der gefundenen Flächen darzutun.

Es ist nicht schwierig zu beschreiben, wie eine zu benutzende ebene Leitlinie C^{n-1} für eine F^n von M. I. zu konstruieren sei. Man wird von einer (algebraischen oder nicht algebraischen) Kurve dritter Ordnung mit einer Dornspitze ausgehen, deren Tangenten miteinander höchstens einen klein zu wählenden Winkel ε miteinander bilden. Diese drehe man um einen Punkt A der Kurve einen Winkel, der etwas grösser als $2\,\varepsilon$ ist, und verbinde danach die durch A gehenden Bögen passend miteinander. Dies genauer auszuführen, hat wohl nur wenig Wert, und wir wollen uns im folgenden an die algebraischen Kurven halten. Wir wissen von vornherein, dass Regelflächen F^n von M. I. für $n = 4$ vorhanden sind. Es kommt also nur darauf an, nachzuweisen, dass, wenn eine solche Fläche n-ter

Ordnung vorhanden ist, dann auch eine ebensolche Fläche von der nächst höheren Ordnung existiert. Dem obigen zufolge ist dabei nur nötig, eine passende ebene Leitkurve zu bestimmen, wonach die zwei Leitgeraden leicht anzugeben sind.

Nehmen wir erst eine Kurve C^n, die in einem Punkt A einen $(n-2)$fachen Punkt hat, aus welchem zwei Tangenten an C^n gehen. Zugleich wissen wir, dass es in der Ebene der Kurve einen Punkt B gibt, der nicht in C^n liegt, and aus welchem keine Tangenten an C_n gehen. Wir applizieren eine involutorische quadratische Transformation erster Art[1] mit A, B und einem in der Kurve gewählten neuen Punkt C als Hauptpunkte. Dadurch geht C^n in eine Kurve C^{n+1} über. Diese hat in A einen $(n-1)$fachen Punkt, aus welchem zwei Tangenten an C^{n+1} gehen, und aus B geht keine Tangente der Kurve, welche ausserhalb B berührt, wobei doch zu bemerken ist, dass B ein Punkt von C^{n+1} ist, weil die Gerade AC ausserhalb A und C noch einen Punkt D mit C^n gemein hat. Aber wir können davon ausgehen, dass B kein Inflexionspunkt auf C^{n+1} ist, weil wir voraussetzen können, dass die Tangente in D nicht durch B geht. Deshalb wird es in der Nähe von B Punkte B_1 geben, welche nicht auf C^{n+1} liegen, sondern auf der konkaven Seites des durch B gehenden Bogens von C^{n+1} aus welchen auch keine Tangenten an C^{n+1} gehen. Man kann deshalb C^{n+1} als Leitkurve einer F^{n+1} von M. I. benutzen in Verbindung mit zwei Leitgeraden, von welchen die eine durch A, die andere durch einen Punkt B_1 geht.

Nehmen wir endlich eine Kurve C^{n-1}, welche in A einen $(n-2)$fachen Punkt, und in deren Ebene

[1] D. h. wo jedem Hauptpunkt die Gegenseite des Hauptdreiecks entspricht.

ausserhalb der Kurve ein Punkt B liegt, aus welchem keine Tangente an C^{n-1} geht. Wir applizieren wieder ganz wie im vorigen Fall eine involutorische quadratische Transformation erster Art mit A, B und einem Punkt C, der ausserhalb C^{n-1} gewählt wird, als Hauptpunkte. Dadurch geht C^{n-1} in eine C^n über, in welcher A ein $n-1$-facher Punkt ist, indem wir C noch so gewählt haben, dass C^{n-1} von BC in $(n-1)$ Punkten geschnitten wird. Aus A gehen keine Tangenten (welche ausserhalb A berühren), und aus B geht keine Tangente, welche ausserhalb B berührt. Aber B liegt auf C^n. Man kann jedoch auch hier davon ausgehen, dass B kein Inflexionspunkt auf C^n ist; man kann deshalb wie oben in der Nähe von B und ausserhalb C^n einen Punkt B_1 finden, so dass aus B_1 keine Tangente an C^n geht. Aber dann ist eine gesuchte Kurve C^n gefunden.

§ 7.
Über Flächen von Maximalindex, welche nicht Regelflächen sind.

Die ganze Frage von der Bestimmung der Flächen von M. I. ist selbstverständlich nicht durch Behandlung der Regelflächen abgetan.

Aber, wie es scheint, spielen doch die Regelflächen eine besondere Rolle.

Erstens kommen die abwickelbaren Flächen, wenn man von den Kegelflächen absieht, nicht in Betracht. Eine Ebene wird nämlich die Fläche in einer Kurve schneiden können, welche mehr als eine Spitze hat, was nicht angeht.

Was die allgemeine Fläche betrifft, so erinnere man sich, dass mehrfache Linien geradlinig sein müssen, was schon das Gebiet der brauchbaren Flächen wesentlich beschränkt.

Wir wollen nun die irreduktiblen Flächen vierter Ordnung von M. I. bestimmen, welche nicht geradlinig sind.

Eine ebene Kurve vierter Ordnung von M. I. muss, wie wir in § 1 gesehen haben, wenigstens einen Doppelpunkt haben. Eine irreduktible Fläche vierter Ordnung von M. I. muss also wenigstens eine Doppelgerade und höchstens drei solche haben — auch wenn man an eine nicht algebraische Fläche denkt.

Nehmen wir erst eine Fläche mit einer Doppelgeraden. Alle ebenen Schnitte derselben müssen aus zwei völlig getrennten Kurven dritter Ordnung zusammengesetzt sein. Nach derjenigen Auffassung der Irreduktibilität, welche in dieser Arbeit benutzt wird, ist diese Fläche nicht irreduktibel und kommt also nicht in Betracht.

Wenn die Fläche zwei Doppellinien a und b hat, dann ist die Fläche eine Regelfläche, wenn die Geraden windschief gegeneinander liegen. Wenn sie sich aber schneiden, dann ist die Fläche eine F^4 mit einem zerfallenen Doppelkegelschnitt. Diese Fläche kann, wenn algebraisch, immer durch zwei projektive Büschel von Flächen zweiter Ordnung erzeugt werden. Betrachtet man nun zwei projektive Büschel von Flächen vierter Ordnung, welche alle durch einen festen zerfallenen (oder nicht zerfallenen) Kegelschnitt abgehen, dann werden die Ebenen, welche durch jene Kegelschnitte gehen, worin sich entsprechende Flächen, ausser in (ab), schneiden, einen immer reellen Kegel einhüllen. Die Erzeuger dieser Kegelfläche sind entweder Doppeltangenten der Fläche, oder auch haben sie keine Punkte mit der Fläche gemein; beides macht es aber unmöglich, dass die Fläche von M. I. sein kann.[1]

[1] Eine rein geometrische Theori dieser Fläche siehe z. B. Tidsskrift f. Matematik 1880, p. 81—108; 113—121.

Nehmen wir nun eine Fläche mit drei Doppellinien. Wenn diese alle zusammenfallen, oder auch wenn nicht alle drei durch denselben Punkt gehen, ist die Fläche (wenn keine Kegelfläche) eine Regelfläche. Es müssen also die drei Geraden durch einen Punkt gehen. Ist die Fläche algebraisch, dann wird schon hierdurch die Fläche als eine Steinersche Fläche charakterisiert. Aber auch wenn die Fläche nicht algebraisch, aber von M. I. ist, wird sie von jeder ihrer berührenden Ebenen in einer C^4 von M. I. mit vier Doppelpunkten, also in zwei Kurven zweiter Ordnung geschnitten.

Die Fläche ist deshalb eine verallgemeinerte Steinersche Fläche.

Eine Steinersche Fläche (ob »erweitert« oder nicht) hat keine andere Doppeltangenten als Gerade, welche in einer »Tropenebene« liegen, d. h. in einer jener Ebenen, welche die Fläche einer Kurve zweiter Ordnung entlang berühren. Wenn also diese Ebenen nicht (als reelle) existieren, dann hat die Fläche keine Doppeltangenten. Jede Ebene, welche die Fläche nicht berührt, schneidet also dieselbe in einer Kurve vierter Ordnung ohne Doppeltangenten. Eine solche Kurve muss aber von M. I. sein. Wir haben also gefunden:

Die einzige irreduktible algebraische Fläche vierter Ordnung von Maximalindex, welche keine Regelfläche ist, ist eine Steinersche Fläche ohne Tropen.

Die allgemeiue Frage lasse ich dahingestellt sein. Aber durch Zusammensetzung der in dieser Arbeit gefundenen irreduktiblen Flächen wird man jedenfalls neue reduktible herstellen können.

Forelagt paa Mødet den 25. April 1924.
Færdig fra Trykkeriet den 29. November 1924.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (Kr. 13,20):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2.	Jacobsen, C. & Olsen, Johs.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922	0.60
3.	Nørlund, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4.	Brønsted, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5.	Pedersen, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922	0.70
6.	Prytz, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922	0.75
7.	Pedersen, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8.	Bøggild, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9.	Wiedemann, E. und Frank, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10.	Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2.	Kampé de Fériet, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3.	Hansen, H. M., Takamine, T., and Werner, Sven: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4.	Nielsen, Niels: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5.	Nielsen, Niels: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25

Kr. Ø.

6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923 .... 1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923 .... 0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923 .... 0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924 .... 0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924 .... 1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924 .... 1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924 .... 1.00

6. BIND:

Kr. Ø.

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924 .... 3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924 .... 0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. 1924 3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. 1924 4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924 .... 1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équations de Lagrange. 1924 .... 1.25

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 6.

SUR UNE
ÉQUATION DE LAGRANGE

PAR

NIELS NIELSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

Pris: Kr. 1,25.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI**, 6.

SUR UNE

ÉQUATION DE LAGRANGE

PAR

NIELS NIELSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

AVANT-PROPOS

CAYLEY[1], dans une petite note de trois pages, a publié une table des plus petites solutions des équations résolubles

$$u^2 - av^2 = \pm 4, \tag{1}$$

qui correspondent aux valeurs de a inférieures à 1000.

De nos jours, M. E.-E. WHITFORD[2] a continué la table de CAYLEY en s'occupant des valeurs de a situées entre 1000 et 2000.

De plus, soit (u, v) la plus petite solution de (1), et soit (A_1, B_1) la plus petite solution de l'équation de FERMAT correspondante, savoir

$$A_1^2 - aB_1^2 = \pm 1, \tag{2}$$

CAYLEY a démontré les formules

$$A_1 = \frac{u^3 \mp 3u}{2}, \quad B_1 = \frac{v(u^2 \mp 1)}{2}. \tag{3}$$

Quant à l'établissement de sa table, CAYLEY dit expressément qu'il a appliqué le Canon Pellianus de DEGEN; c'est-à-dire que CAYLEY a calculé les réduites de la fraction continue de $\sqrt{a}$ jusqu'à la premiére qui correspond au paramètre 4.

Et M. WHITFORD a évidemment suivi son illustre prédécesseur.

[1] Journal de Crelle, t. 53, p. 369—371; 1857.

[2] Annals of Mathematics (2) t. 15, p. 157—160; 1914.

Or, supposons résoluble l'équation (1), nous aurons les décompositions

$$(4) \qquad a = p^2 \mp 4q^2, \qquad \pm v = \alpha^2 \mp 4\beta^2,$$

où p et q sont impairs et premiers entre eux, et il est à attendre que ces nombres p et q jouent un rôle fondamental, en ce qui concerne la résolubilité de l'équation (1).

Dans la première Partie du Mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie Royale des Sciences, je suppose que la base a se présente sous la forme

$$(5) \qquad a = p^2 \pm kq^2,$$

k étant un nombre premier quelconque ou une puissance quelconque d'un tel nombre, et je trouve la condition nécessaire et suffisante pour que l'équation

$$(6) \qquad u^2 - av^2 = \mp k$$

soit résoluble.

A cet effet, remarquons que cette autre équation

$$(7) \qquad u^2 - av^2 = q^2$$

est toujours résoluble, pourvu que (6) le soit; désignons ensuite par (u_n, v_n) (u'_n, v'_n) un couple de suites coordonnées appartenant à (7), la résolubilité de (6) exige qu'un des éléments primitifs de ces suites, par exemple (u_1, v_1), satisfasse à la congruence

$$(8) \qquad u_1 - pv_1 \equiv 0 \pmod{q^2}.$$

Soit maintenant a un nombre premier, l'équation (7) n'est jamais résoluble, à moins que cette autre équation

$$(9) \qquad u^2 - av^2 = \pm \varrho q, \quad \varrho = 1 \text{ ou } \varrho = 2,$$

ne le soit aussi. Désignons par (s_n, t_n) (σ_n, τ_n) un couple de suites coordonnées appartenant à cette équation, (8) peut être remplacé par la congruence équivalente

$$s_1 - a t_1 \equiv 0 \pmod q. \tag{10}$$

La deuxième Partie du présent Mémoire contient des applications au cas spécial

$$k = 4,$$

la résolution numérique de certaines équations de ce genre et une extension des bases connues $(2p+1)^2+4$ à celles-ci

$$a = p^2 q^2 \pm 4p, \tag{11}$$

où p et q sont des nombres impairs, quelconques du reste.

Quant à la troisième Partie, elle contient des applications à certaines autres valeurs spéciales du facteur k.

Copenhague, le 25 avril 1924.

Niels Nielsen.

PREMIÈRE PARTIE

Recherches sur l'équation généralisée.

I. Conditions de résolubilité.

Dans ce qui suit, nous designons par ω un nombre premier quelconque ou une puissance quelconque d'un tel nombre, par a une base qui se présente sous la forme

$$a = p^2 - (-1)^{\delta}\,\omega q^2, \tag{1}$$

où deux quelconques des trois nombres p, q, ω sont premiers entre eux, et nous avons à étudier l'équation de Lagrange

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta}\,\omega. \tag{2}$$

A cet effet, supposons tout d'abord résoluble cette équation, puis remarquons que l'équation

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta}\,\omega q^2 \tag{3}$$

est toujours résoluble, parce qu'elle admet, en vertu de (1), la solution

$$u = p, \quad v = 1; \tag{4}$$

c'est-à-dire que cette autre équation

$$u^2 - a v^2 = q^2, \tag{5}$$

obtenue en multipliant (2) et (3), est résoluble aussi.

Désignons ensuite par

$$(u, v) \quad (\pi, \varrho)$$

les deux suites coordonnées de (2), par

$$(k, l) \quad (\varkappa, \lambda)$$

un couple de suites coordonnées de (5), il existe un couple de suites coordonnées

$$(s, t) \quad (\sigma, \tau)$$

de (3), de sorte que nous aurons, quels que soient les indices μ et ν,

$$\sigma_{\mu+\nu-1} = \varkappa_\mu \pi_\nu + a\lambda_\mu \varrho_\nu, \quad \tau_{\mu+\nu-1} = \varkappa_\mu \varrho_\nu + \lambda_\mu \pi_\nu \tag{6}$$

$$s_{\mu+\nu} = k_\mu u_\nu + a l_\mu v_\nu, \qquad t_{\mu+\nu} = k_\mu v_\nu + l_\mu u_\nu, \tag{7}$$

de sorte que l'élément primitif (s_1, t_1) de la suite (s, t) ne peut pas être trouvé par ces multiplications positives, mais il est facile de déduire cet élément par une multiplication négative, nous le verons, dans ce qui suit.

Resolvons maintenant par rapport à (π_ν, ϱ_ν), respectivement (u_ν, v_ν), les équations (6) et (7), puis remarquons que les déterminants de ces équations sont

$$\varkappa_\mu^2 - a\lambda_\mu^2 = (-1)^{\delta'_\mu} q^2, \quad k_\mu^2 - a l_\mu^2 = (-1)^{\delta_\mu} q^2,$$

nous aurons, en posant respectivement

$$\mu + \nu - 1 = m, \quad \mu = n$$
$$\mu + \nu = m, \quad \mu = n,$$

les formules inverses de (6) et (7)

$$\left\{ \begin{aligned} q^2 \pi_{m-n+1} &= (-1)^{\delta'_n} (\varkappa_n \sigma_m - a\lambda_n \tau_m) \\ q^2 \varrho_{m-n+1} &= (-1)^{\delta'_n} \varkappa_n \tau_m - \lambda_n \sigma_m), \end{aligned} \right. \tag{8}$$

$$\left\{ \begin{aligned} q^2 u_{m-n} &= (-1)^{\delta_n} (k_n s_m - a l_n t_m) \\ q^2 v_{m-n} &= (-1)^{\delta_n} (k_n t_m - l_n s_m), \end{aligned} \right. \tag{9}$$

où il faut supposer respectivement

$$m \geqq n, \quad m > n.$$

Or, il est facile de voir que l'on aura de même

$$(10)\quad \begin{cases} q^2 u_1 = (-1)^{\delta_1}(k_1 s_1 - a l_1 t_1) \\ q^2 v_1 = (-1)^{\delta_1}(k_1 t_1 - l_1 s_1), \end{cases}$$

car ces deux nombres satisfont à l'équation (2), et un calcul direct donnera

$$\pi_1 u_1 + a\varrho_1 v_1 = \omega A_1, \quad \pi_1 v_1 + \varrho_1 u_1 = \omega B_1,$$

où (A_n, B_n) est la solution générale de l'équation de Fermat ayant la base a, savoir

$$A_n^2 - aB_n^2 = (-1)^{n\varepsilon},$$

où il faut admettre $\varepsilon = 1$, $\varepsilon = 0$, selon que a est une base de première ou de seconde espèce. Et l'on aura, quels que soient les indices μ et ν,

$$(11)\quad k_\mu \varkappa_\nu + a l_\mu \lambda_\nu = q^2 A_{\mu+\nu-1}, \quad k_\mu \lambda_\nu + l_\mu \varkappa_\nu = q^2 B_{\mu+\nu-1}.$$

Cela posé, nous aurons, en vertu de (6),

$$k_\alpha \sigma_{\mu+\nu-1} + a l_\alpha \tau_{\mu+\nu-1} = (\pi_\nu A_{\mu+\alpha-1} + a\varrho_\nu B_{\mu+\alpha-1}) q^2$$
$$k_\alpha \tau_{\mu+\nu-1} + l_\alpha \sigma_{\mu+\nu-1} = (\pi_\nu B_{\mu+\alpha-1} + \varrho_\nu A_{\mu+\nu-1}) q^2,$$

d'où, en vertu des formules récursives générales,

$$k_\alpha \sigma_{\mu+\nu-1} + a l_\alpha \tau_{\mu+\nu-1} = q^2 \pi_{\mu+\nu+\alpha-1}$$
$$k_\alpha \tau_{\mu+\nu-1} + l_\alpha \sigma_{\mu+\nu-1} = q^2 \varrho_{\mu+\nu+\alpha-1}.$$

Posons ensuite

$$\mu + \nu - 1 = m, \quad \alpha = n,$$

il résulte finalement

$$(12)\quad \sigma_m k_n + a\tau_m l_n = q^2 \pi_{m+n}, \quad \sigma_m l_n + \tau_m k_n = q^2 \varrho_{m+n},$$

formules qui sont valables pour une valeur quelconque des deux indices m et n.

Et il est évident que les formules (7) donnent, par le même procédé, les formules analogues

$$(13)\quad s_m \varkappa_n + a t_m \lambda_n = q^2 u_{m+n}, \quad t_m \varkappa_n + s_m \lambda_n = q^2 v_{m+n},$$

où il faut admettre

$$m \geqq 2, \quad n \geqq 1.$$

Quant à la valeur exclue $m = 1$, il n'existe aucune formule de la forme (13), de sorte qu'il faut, dans ce cas, appliquer (10).

Revenons maintenant aux suites coordonnées

$$(s, t) \quad (\sigma, \tau)$$

de l'équation (3), nous avons remarqué qu'il existe une seule solution appartenant à ces suites, qui ne peut pas être déterminée par la multiplication positive, indiquée dans les formules (6) et (7), savoir la solution (s_1, t_1); c'est-à-dire que nous aurons, en vertu de (4),

$$(14)\quad s_1 = p, \quad t_1 = 1.$$

Cela posé, les formules (10) se présentent sous la forme

$$(15)\quad \left\{ \begin{aligned} p k_1 - a l_1 &= (-1)^{\delta_1} q^2 u_1 \\ k_1 - p l_1 &= (-1)^{\delta_1} q^2 v_1 ; \end{aligned} \right.$$

introduisons ensuite, dans ces formules, l'expression (1) de la base a, nous aurons la seule congruence

$$(16)\quad p l_1 - k_1 \equiv 0 \pmod{q^2},$$

car p est premier avec q.

Et nous aurons évidemment une congruence analogue pour tous les autres couples de suites coordonnées appartenant à l'équation (5), de sorte que nous avons démontré le théorème général:

I. La condition suffisante et nécessaire pour la résolubilité de l'équation (2) est que l'équation (5) soit résoluble, de sorte qu'une des deux solutions primitives (u, v) d'un de ses couples de suites coordonnées satisfasse à la congruence

$$u - pv \equiv 0 \pmod{q^2}; \tag{17}$$

dans ce cas, une solution primitive de chacun des autres couples de suites coordonnées de (5) satisfait à une congruence analogue.

Remarquons maintenant que l'équation

$$u^2 - av^2 = \omega^2 q^2 \tag{18}$$

est résoluble, pourvu que (2) le soit, parce que cette équation provient de la multiplication de (2) et (3), il est évident que la multiplication de (3) et (18) conduira de nouveau à l'équation (2); c'est-à-dire que chacun des suites coordonnées de (18) a un élément primitif (u, v) qui satisfait à la congruence

$$u - pv \equiv 0 \pmod{\omega q^2}, \tag{19}$$

de sorte que cette congruence est équivalente à (17).

Supposons maintenant que la décomposition (1) admette plusieurs solutions, savoir

$$a = p_n^2 - (-1)^{\delta} \omega q_n^2, \quad n = 1, 2, 3, \ldots,$$

la méthode que nous venons de développer est applicable pour chacune de ces décompositions, ce qui donnera, quel que soit l'indice n, les congruences

$$u - p_n v \equiv 0 \pmod{q_n^2}$$
$$u' - p_n v' \equiv 0 \pmod{\omega q_n^2}.$$

Remarquons encore, en passant, qu'une infinité de solutions (u_n, v_n) et (u'_m, v'_m) satisfont aux congruences susdites,

ce qui est sans valeur pour les applications, parce que ces solutions sont des grands nombres et la détermination de l'indice des solutions ainsi obtenues est assez difficile.

II. La base est un nombre premier.

Dans l'article précédent, nous avons concidéré une base quelconque de la forme susdite

(1) $$a = p^2 - (-1)^\delta \omega q^2;$$

soit maintenant a un nombre premier, aucune des équations

(2) $$u^2 - a v^2 = q^2$$

(3) $$u^2 - a v^2 = \omega^2 q^2$$

ne peut être primitive, de sorte que ces équations ne sont jamais résolubles, à moins que les deux autres

(4) $$u^2 - a v^2 = (-1)^\varphi \varrho q$$

(5) $$u^2 - a v^2 = (-1)^\psi \varrho \omega q$$

ne le soient aussi; dans ces équations, on aura

$$\varrho = 1 \quad \text{ou} \quad \varrho = 2,$$

tandis que φ et ψ sont des exposants convenablement choisis. Et les équations (2) et (3) proviennent de (4) et (5) par l'opération itérative du second ordre.

Étudions tout d'abord l'équation (4), supposée résoluble, cette équation admet deux suites coordonnées

$$(s, t) \quad (\sigma, \tau)$$

qui permettent de représenter la solution (k_1, l_1), figurant dans les congruences fondamentales (15) de l'article précédent, sous la forme

(6) $$\varrho k_1 = s_1^2 + a t_1^2, \quad \varrho l_1 = 2 s_1 t_1$$

ou sous la forme

(7) $$s_1 \sigma_1 - a t_1 \tau_1 = \pm \varrho k_1, \quad s_1 \tau_1 - t_1 \sigma_1 = \pm \varrho l_1$$

Quant aux formules (6), multiplions par ϱ les deux congruences susdites, puis introduisons les expressions (6), il résulte après une simple transformation

$$s_1 (p s_1 - a t_1) - a t_1 (s_1 - p t_1) \equiv 0 \pmod{\varrho q^2}$$
$$t_1 (p s_1 - a t_1) - s_1 (s_1 - p t_1) \equiv 0 \pmod{\varrho q^2}.$$

Résolvons maintenant par rapport aux expressions

$$p s_1 - a t_1, \quad s_1 - p t_1$$

ces deux congruences linéaires dont le déterminant est égal à

$$s_1^2 - a t_1^2 = \pm \varrho q,$$

il résulte la seule congruence

(8) $$s_1 - p t_1 \equiv 0 \pmod{q}.$$

Partons ensuite des congruences (7), le même procédé donnera

$$s_1 (p \sigma_1 - a \tau_1) + a t_1 (\sigma_1 - p \tau_1) \equiv 0 \pmod{\varrho q^2}$$
$$t_1 (\sigma_1 - p \tau_1) + s_1 (p \sigma_1 - p \tau_1) \equiv 0 \pmod{\varrho q^2},$$

de sorte que nous aurons ici la seule congruence

(9) $$\sigma_1 - p \tau_1 \equiv 0 \pmod{q}.$$

Cela posé, nous avons démontré la proposition fondamentale:

I. Supposons résoluble l'équation (4), cette autre équation

(10) $$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta} \omega$$

est également résoluble, pourvu qu'une solution primitive (s, t) d'un couple de suites coordonnées de (4) satisfasse à la congruence

$$s - pt \equiv 0 \pmod{q}, \tag{11}$$

et seulement dans ce cas.

Partons ensuite de l'équation (5), supposé résoluble, nous verrons par le même procédé que chacune des suites coordonnées de cette équation a également une solution primitive (s, t) qui satisfait à la congruence

$$s - pt \equiv 0 \pmod{\omega q}, \tag{12}$$

Dans l'article qui suit, nous avons à développer des propriétés curieuses des congruences que nous venons de démontrer.

III. Sur les congruences fondamentales.

Afin de mettre en pleine lumière la nature singulière des congruences que nous venons d'établir, nous avons à étudier à un autre point de vue l'équation qui nous occupe ici.

A cet effet, nous posons, pour simplifier les significations,

$$k = (-1)^{\delta+1}\omega,$$

de sorte que la base a se présente sous la forme

$$a = p^2 + kq^2, \tag{1}$$

et nous cherchons à résoudre l'équation

$$u^2 - av^2 = -kr^2, \tag{2}$$

où r est un positif entier, premier avec a, au moyen des deux hypothèses suivantes:

1° L'inconnue v se présente sous la forme

$$v = \alpha^2 + k\beta^2; \tag{3}$$

c'est-à-dire que l'équation (1) deviendra

$$u^2 + kr^2 = (p^2 + kq^2)(\alpha^2 + k\beta^2)^2, \tag{4}$$

et l'identité

$$av^2 = \left[p(\alpha^2 - k\beta^2) \pm 2kq\alpha\beta\right]^2 + k\left[q(\alpha^2 - k\beta) \mp 2p\alpha\beta\right]^2$$

conduira, en vertu de (4), à la seconde des hypothèses susdites:

2° Les inconnues α et β sont à déterminer, de sorte que

$$p(\alpha^2 - k\beta^2) \pm 2kq\alpha\beta = \pm u \tag{5}$$

$$q(\alpha^2 - k\beta^2) \mp 2p\alpha\beta = \pm r, \tag{6}$$

ce qui conduira certainement à une solution de l'équation (2).

Quant à l'équation (6), nous avons déjà supposé premiers entre eux les deux nombres p et q, mais il est nécessaire que α et β aient la même propriété; car soit λ un diviseur commun de α et β, λ divise aussi r, ce qui est impossible, parce que a et r sont premiers entre eux.

De plus, il résulte immédiatement de l'équation (6), que

soit f le plus grand commun diviseur de β et r, f est aussi le plus grand commun diviseur de β et q, de sorte que β^2 et qr ont le plus grand commun diviseur f^2;

soit f_1 le plus grand commun diviseur de α et r, f_1 est aussi le plus grand commun diviseur de α et kq, de sorte que f_1^2 est le plus grand commun diviseur de α^2 et kqr.

Résolvons maintenant par rapport à α l'équation (6), il resulte

$$q\alpha = \pm p\beta \pm \sqrt{a\beta^2 \pm qr},$$

ce qui exige que le nombre qui figure sous le signe radical soit un carré exact γ^2, de sorte que nous aurons

$$(7) \qquad \gamma^2 - \alpha\beta^2 = \pm qr;$$

c'est-à-dire que γ^2 est divisible par le plus grand commun diviseur f^2 de β^2 et qr, de sorte que le facteur f^2 peut être supprimé dans l'équation (7), et les trois termes de l'équation ainsi obtenue sont deux à deux premiers entre eux.

De plus, il résulte

$$(8) \qquad q\alpha = \pm p\beta \pm \gamma;$$

c'est-à-dire que β et γ satisfont à une des congruences

$$(9) \qquad p\beta \pm \gamma \equiv 0 \pmod{q},$$

et α est déterminé par l'équation (8).

L'équation (6) donnera de même

$$kq\beta = \mp p\alpha \pm \sqrt{a\alpha^2 \mp kqr};$$

le nombre qui figure sous le signe radical est donc un carré exaxt δ^2, et l'on aura

$$(10) \qquad \delta^2 - a\alpha^2 = \mp kqr;$$

c'est-à-dire que δ est divisible par le plus grand commun facteur f_1, de α et r, de sorte que le facteur f_1^2 peut être supprimé dans l'équation (10), et les trois termes de l'équation ainsi obtenue sont deux à deux premiers entre eux.

Dans ce cas, on aura de même

$$(10) \qquad kq\beta = \mp p\alpha \pm \delta,$$

de sorte que α et δ satisfont à la congruence

$$(11) \qquad p\alpha \pm \delta \equiv 0 \pmod{kq},$$

et β est déterminé par l'équation (10).

Remarquons maintenant que les congruences (9) et (11) sont identiques aux congruences fondamentales, développées

dans l'article précédent, nous avons démontré une proposition curieuse en ce qui concerne l'équation

(12) $$u^2 - av^2 = (-1)^\delta \omega,$$

savoir:

I. Soit (u, v) la solution de (12) qui correspond aux congruences (11) et (12) de l'article précédent, les deux hypothèses appliquées dans la solution de (4) sont nécessaires, de sorte que v est un nombre de la même forme que a, savoir

(13) $$\pm v = \alpha^2 - (-1)^\delta \omega \beta^2.$$

De plus, supposons résolue une des équations (7) ou (10), l'autre est resolue aussi au moyen des congruences susdites, et la multiplication de ces deux équations conduira à une des solutions primitives de (12).

Du reste, la multiplication susdite n'est pas nécessaire, car l'inconnue v est déterminée par la formule (13), et nous aurons, en résolvant par rapport aux expressions

$$\alpha^2 - k\beta^2, \quad \alpha\beta$$

les équations (5) et (6),

(14) $$qu \pm pr = 2a\alpha\beta,$$

où les signes doubles sont à choisir, tels que u deviendra un positif entier, ce qui détermine parfaitement l'inconnue u.

Quant aux applications de la methode susdite, nous pouvons simplement renvoyer le lecteur aux deux dernières Parties du présent Mémoire.

DEUXIÈME PARTIE

Sur le paramètre ± 4.

IV. Applications des formules générales.

Les applications les plus intéressantes de la théorie précédente se rattachent évidemment au paramètre 4, savoir à l'équation étudiée par CAYLEY.

En effet, supposons résoluble l'équation

$$u^2 - a v^2 = (-1)^\delta 4,$$

nous aurons nécessairement

$$a = p^2 - (-1)^\delta 4q^2, \quad \pm v = \alpha^2 - (-1)^\delta 4\beta^2,$$

où p et q, α et β sont premiers entre eux, et où p et q sont tous deux impair.

Étudions tout d'abord l'hypothèse $\delta = 1$, savoir

(1) $$u^2 - a v^2 = \pm 4, \quad a = p^2 + 4q^2,$$

il s'agit de résoudre une des équations

(2) $$s^2 - a t^2 = \pm q, \quad \sigma^2 - a \tau^2 = \mp 4q,$$

tandis que les congruences fondamentales donnent ici

(3) $$q\tau = \pm p t \pm s, \quad 4qt = \mp p\tau \pm \sigma,$$

où les premiers signes doubles correspondent, tandis qu'il faut choisir l'ensemble de ces signes, de sorte que τ et t deviennent des positifs entiers, ce qui est possible, pourvu que l'équation (1) soit résoluble.

La multiplication des équations (2) donnera ensuite la solution (u, v) de (1), determinée par les formules

(4) $$qu = |s\tau \pm a t\sigma|, \quad qv = |s\tau \pm t\sigma|,$$

et il est évident que cette solution est la solution primitive de l'équation (1), parce qu'elle correspond au paramètre -4, et elle est nécessairement le premier élément d'une des deux suites coordonnées appartenant à (1).

Quant à la solution (u, v), elle peut être calculée aussi au moyen des formules

(5) $$v = \tau^2 + 4t^2, \quad qu \pm p = \pm 2at\tau,$$

où les signes doubles sont à choisir, de sorte que u devienne un positif entier.

Supposons maintenant que la base a soit un nombre premier, les équations

(6) $$\alpha^2 - a\beta^2 = \pm p, \quad \sigma^2 - a\tau^2 = \pm 4q$$

sont toutes deux résolubles, de sorte que la hauteur de q par rapport à la base a est égale ou à 1 ou à 3.

Soit l'équation (1) résoluble, q est de la hauteur 1, et σ et τ satisfont en outre aux congruences fondamentales. Soit maintenant q un nombre premier, ces congruences sont toujours satisfaites, pourvu que q soit de la hauteur 1.

Il nous semble utile d'éclaircir la théorie précédente en étudiant certaines bases spéciales, choisis hors des Tables calculées, savoir plus grandes que 2000.

Exemple I. Le nombre premier

$$2549 = 50^2 + 7^2$$

correspond aux valeurs

$$p = 7, \quad q = 25.$$

Appliquons ensuite l'identité évidente

$$101^2 - 2549 \cdot 2^2 = 5,$$

l'opération itérative du second ordre donnera

$$20397^2 - 2549 \cdot 404^2 = 25; \quad s = 20397, \ t = 404,$$

et il résulte, en vertu des formules (3),

$$25\tau = 7 \cdot 404 + 20397, \quad \tau = 929$$
$$100 \cdot 404 = -7 \cdot 929 + \sigma, \quad \sigma = 46903,$$

de sorte que

$$46903^2 - 2549 \cdot 929^2 = -100.$$

Cela posé, nous aurons

$$v = 808^2 + 929^2 = 1515905$$
$$25u - 7 = 808 \cdot 929 \cdot 2549, \quad u = 76534439,$$

ce qui donnera la solution primitive de l'équation

$$u^2 - 2549 \cdot v^2 = \pm 4,$$

savoir

$$76534439^2 - 2549 \cdot 1515905^2 = -4.$$

Exemple II. On aura, pour le nombre premier

$$2677 = 39^2 + 34^2,$$

à introduire dans les formules générales

$$p = 39, \quad q = 17.$$

Remarquons que 19 est diviseur premier de la forme quadratique $x^2 - 2677\,y^2$, nous trouvons

$$51^2 - 2677 \cdot 1^2 = -4 \cdot 19, \quad 63^2 - 2677 \cdot 1^2 = -4 \cdot 17 \cdot 19,$$

et la multiplication positive de ces équations donnera

$$155^2 - 2677 \cdot 3^2 = 4 \cdot 17; \quad \sigma = 155, \quad \tau = 3,$$

de sorte que les équations (3) deviennent

$$68t = 3 \cdot 39 + 155, \quad t = 4$$
$$17 \cdot 3 = -4 \cdot 39 + s, \quad s = 207,$$

savoir

$$207^2 - 2677 \cdot 4^2 = 17,$$

et nous aurons finalement la solution primitive

$$3777^2 - 2677 \cdot 73^2 = -4.$$

Exemple III. Pour le nombre premier

$$2693 = 47^2 + 22^2; \quad p = 47, \quad q = 11,$$

on aura

$$52^2 - 2693 \cdot 1^2 = 11,$$

ce qui donnera

$$467^2 - 2693 \cdot 9^2 = -4 \cdot 11,$$

et l'on trouve finalement

$$4411^2 - 2693 \cdot 85^2 = -4.$$

Exemple IV. Le nombre premier

$$3741 = 46^2 + 25^2; \quad p = 25, \quad q = 23$$

donnera

$$157^2 - 2741 \cdot 3^2 = -4 \cdot 5,$$

de sorte que le paramètre ± 4 est applicable.

On trouve du reste

$$21^2 - 2741 \cdot 1^2 = -4 \cdot 5^2 \cdot 23$$

$$24659^2 - 2741 \cdot 471^2 = 4 \cdot 5^2,$$

et la multiplication de ces deux équations conduira au paramètre $-4 \cdot 23$.

Exemple V. On aura pour les deux nombres premiers

$$9661 = 69^2 + 70^2, \quad 9941 = 70^2 + 71^2$$

les égalités curieuses

$$99^2 - 9661 \cdot 1^2 = 4 \cdot 5 \cdot 7, \quad 99^2 - 9941 \cdot 1^2 = -4 \cdot 5 \cdot 7,$$

égalités que nous avons à éclaircir dans l'article VII.

On voit que les solutions susdites ne satisfont pas aux congruences fondamentales, ce qui a lieu pour les solutions réciproques, car j'ai démontré que les deux bases en question sont des bases élémentaires, savoir que les deux équations

$$u^2 - 9641\, v^2 = \pm \omega, \quad u^2 - 9961\, v^2 = \pm \omega$$

sont résolubles et du genre maximum, pourvu que tous les facteurs premiers de ω soient diviseurs premiers de la forme quadratique correspondante

$$x^2 - 9641\, y^2, \quad x^2 - 9961\, y^2.$$

V. Sur les bases non-réduites.

Afin de mettre en pleine lumière les développements de l'article qui suit, nous avons à étudier la base non-réduite

(1) $$a_1 = ak^2,$$

où k est impair et plus grand que l'unité, tandis que a est un nombre de la forme $8\nu + 5$.

A cet effet, remarquons tout d'abord que a_1 ne peut jamais être une base de première classe, c'est-à-dire admettre le paramètre 4, pourvu que a ne le soit, nous aurons immédiatement la proposition:

I. Soient p et k des positifs entiers quelconques, les nombres

(2) $$a_1 = [(4p+2)^2+1](2k+1)^2$$

sont toujours des bases de seconde classe.

Exemple: Le nombre

$$2525 = 5^2 \cdot 101$$

est une base de seconde espèce et de seconde classe.

Pour obtenir d'autres règles de ce genre, nous partons de l'équation

(3) $$u^2 - av^2 = (-1)^\delta 4,$$

supposée résoluble, et de l'équation de Fermat correspondante

(4) $$A_n^2 - aB_n^2 = (1)^{n\varepsilon}, \quad n = 1, 2, 3 \ldots,$$

et nous avons à démontrer les propositions suivantes:

II. La base a_1, définie par la formule (1), est toujours de seconde classe, pourvu que k soit un diviseur de B_1, qui ne divise pas v.

En effet, soient (u, v) et (u'_1, v'_1) deux solutions quelconques de (3), on aura toujours

(5) $$\pm v' = A_n v \pm B_n u,$$

et, k étant diviseur de B_n, parce que B_n est multiple de B_1, k est premier avec A_n, de sorte que k ne peut jamais diviser v'.

Exemple: Le nombre

$$2277 = 9 \cdot 253$$

est une base de seconde classe, parce que B_1 appartenant à la base 253 est multiple de 3, et l'on aura

$$1177^2 - 253 \cdot 74^2 = 4.$$

III. La base a_1 est de seconde classe, pourvu que k soit un diviseur de A_1, qui ne divise ni u ni v.

Soit, dans la formule récursive (5), n impair, k divise A_n qui est multiple de A_1; soit, au contraire, n un nombre pair, B_n est multiple de A_1 et par conséquent aussi multiple de k, de sorte que k ne peut jamais diviser le nombre v'.

Exemple: Le nombre

$$2541 = 21 \cdot 11^2$$

est une base de seconde classe, car on aura

$$55^2 - 21 \cdot 12^2 = 1, \quad 5^2 - 21 \cdot 1^2 = 4.$$

Cela posé, nous avons à étudier des bases non-réduites de première classe, et nous citons en premier lieu la règle évidente:

IV. Soit k diviseur de v, la base a_1 est toujours de première classe et de la même espèce que a pourvu que la solution (u, v) corresponde au paramètre -4, sinon a_1 peut être de seconde espèce.

Exemples: Le nombre

$$3725 = 149 \cdot 5^2$$

est une base de première classe et de première espèce, car

$$61^2 - 149 \cdot 5^2 = -4.$$

V. Soit k un diviseur quelconque de u, la base a_1 est toujours de première classe, mais de seconde espèce, quelle que soit la base a.

En effet, l'opération itérative du second ordre donnera, en vertu de (3),

$$\left(u^2-(-1)^{\delta}2\right)^2-a(uv)^2=4\,,$$

de sorte que a_1 est certainement une base de première classe.

Quant à l'espèce de la base a_1, la formule de Cayley

$$A_m=\frac{u^3-(-1)\,3u}{2}\,,$$

où m est un indice convenablement choisi, montre clairement qu'un diviseur de u est aussi diviseur d'un A_m, et ces nombres sont premiers avec les B_{2n+1}; c'est-à-dire que a_1 est une base de seconde espèce.

Exemple: La base

$$10309=61\cdot13^2$$

est de première classe et de seconde espèce, car

$$39^2-61\cdot5^2=-4$$

VI. La base a_1 est toujours de première classe, pourvu que k est diviseur de a et premier avec B_1.

Supposons résoluble l'équation

$$u^2-av^2=(-1)^{\delta}\omega\,, \tag{6}$$

cette autre équation

$$u^2-(ak^2)\,v^2=(-1)^{\varepsilon}\omega \tag{7}$$

est résoluble aussi, pourvu que l'exposant ε soit convenablement choisi.

Exemple: La base

$$2125=85\cdot5^2$$

est de première espèce et de première classe, parce que $B_1=41$, et 5 est du rang 5 par rapport à la base 85.

Le même procédé donnera cette autre proposition du même genre:

VII. Soit k un nombre premier du rang $k \pm 1$ par rapport à la base a, a_1 est toujours de première classe et de seconde espèce.

Dans ce cas, les équations (6) et (7) sont simultanément résolubles ou non, mais il faut supposer $\varepsilon = 0$, car k est toujours de la forme $4\nu + 3$.

Exemple: La base

$$2637 = 3^2 \cdot 293$$

est de première classe, parce que 3 est du rang 4 par rapport à la base $293 = 17^2 + 4$.

VI. Sur une classe d'équations immédiatement résolubles.

Soit a une base de la forme

$$(2k+1)^2 + (-1)^{\delta} 4,$$

il est bien connu que l'équation

$$u^2 - a v^2 = (-1)^{\delta+1} 4$$

a la solution primitive

$$u = 2k + 1, \quad v = 1.$$

Mais, chose curieuse, il semble être resté inaperçu jusqu'ici qu'il est très facile de généraliser beaucoup cette équation et sa solution primitive, ce qui donnera une classe infinie d'équations, dont les solutions sont dès à présent connues.

Partons des identités évidentes

(1) $$p q^2 - (p q^2 \pm 4) \cdot 1^2 = \mp 4$$

(2) $$(p q^2 \pm 2)^2 - (p^2 q^2 \pm 4 p) q^2 = 4,$$

où p et q sont impairs, le nombre

(3) $$a = p^2 q^2 \pm 4 p$$

n'est jamais un carré exact, parce que les deux facteurs

$$p, \quad pq^2 \pm 4$$

sont premier entre eux, et ces facteurs ne sont jamais tous deux des carrés exacts.

Cela posé, il est évident que l'équation de LAGRANGE

(4) $$u^2 - av^2 = 4$$

est toujours résoluble, parce qu'elle admet, en vertu de (2), la solution

(5) $$u = pq^2 \pm 2, \quad v = q.$$

De plus, je dis que la base a est toujours de seconde espèce, pourvu que $p > 1$.

En effet, supposons tout d'abord que le nombre

(6) $$pq^2 \pm 4$$

ne soit pas un carré exact, l'équation (1) est une équation de LEGENDRE admettant le paramètre 4, donc a est de seconde espèce.

Soit, au contraire, le nombre (5) un carré exact s^2, savoir

$$s^2 - pq^2 = \pm 4,$$

l'opération itérative du second ordre donnera

$$(s^2 \mp 2)^2 - (ps^2)\, q^2 = 4,$$

savoir l'équation (2), et ps^2 est, en vertu de la proposition V de l'article précédent, une base de seconde espèce.

Cela posé, nous avons démontré le théorème général:

I. Soient d_1 et d_2 diviseurs, quelconques du reste, du nombre impair D,

$$a = d_1^2\,(D^2 \pm 4\,d_2)$$

est toujours une base de première classe, mais de seconde espèce, pourvu que $d_1 d_2 > 1$.

En effet, posons

$$D = d_1 d_2 d_3, \quad a = d_1^2\,(d_1^2\, d_2 d_3^2 \pm 4\,d_2),$$

il résulte, en vertu de (3),

$$p = d_1^2 d_2, \quad q = d_3,$$

de sorte que l'équation

$$u^2 - a v^2 = 4$$

admet la solution

$$u = d_1^2 d_2 d_3^2 \pm 2, \quad v = d_2,$$

et nous savons que a est toujours une base de seconde espèce.

Quant à la portée de ces recherches, remarquons que nous avons démontré cet autre théorème général:

II. Supposons que le nombre (6) ne soit aucun carré exact, l'équation

$$(7) \qquad u^2 - (p^2 q^2 \pm p) v^2 = 4$$

a la solution primitive $(pq^2 \pm 2,\ q)$.

On a calculé, au moyen des fractions continues, les solutions primitives de toutes les équations résolubles

$$u^2 - a v^2 = \pm 4$$

qui correspondent aux bases inférieures à 2000. Or, en continuant ce calcul, on aurait peut-être trouvé les deux théorèmes que nous venons de démontrer; car parmi les douze nombres $8\nu + 5$ situés entre 2000 et 2100, huit sont de la forme susdite, savoir

$$2005 = 45^2 - 20 \qquad 2013 = 45^2 - 12 \qquad 2021 = 45^2 - 4$$
$$2029 = 45^2 + 4 \qquad 2037 = 45^2 + 12 \qquad 2045 = 45^2 + 20$$
$$2061 = 45^2 + 36 \qquad 2085 = 45^2 + 60,$$

et les solutions primitives des équations correspondantes se déterminent immédiatement en introduisant, dans les formules générales, les valeurs de p et q, diviseurs de 45.

VII. Sur certaines sommes de deux carrés.

Les sommes de deux carrés consécutifs présentent un certain intérêt.

En premier lieu citons la formule curieuse

(1) $$[(p-1)^2+p^2]\,[p^2+(p+1)^2] = 4p^4+1,$$

puis étudions le reste obtenu en extrayant la racine carrée d'une somme de deux carrés consécutifs, il s'agit évidemment d'étudier l'équation

(2) $$x^2+(x+1)^2 = y^2+r,$$

ou, ce qui est la même chose.

(3) $$(2x+1)^2-2y^2 = 2r-1,$$

de sorte que r est nécessairement multiple de 4, et tous les facteurs premiers de $2r-1$ sont de la forme $8\nu\pm1$.

Soit, au contraire,

(4) $$x^2+(x+1)^2 = y^2-r,$$

on aura de même

(5) $$(2x+1)^2-2y^2 = -(2r+1),$$

de sorte que tous les facteurs premiers de $2r+1$ sont de la forme $8\nu\pm1$.

Posons particulièrement, dans (2) et (3), $r=4$, il résulte

(6) $$x^2+(x+1)^2 = y^2+4$$

(7) $$u^2-2v^2 = 7, \quad u = 2x+1, \quad v = y;$$

remarquons ensuite que l'équation (7) a les solutions primitives

$$(3, 1) \quad (5, 3)$$

puis posons

(8) $$A_n^2-2B_n^2 = (-1)^n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots,$$

les solutions générales de (7) se présentent sous la forme

$$u_n = 3A_{2n}+2B_{2n}, \quad v_n = A_{2n}+3B_{2n}$$

$$u_n' = 5A_{2n}+6B_{2n}, \quad v_n' = 3A_{2n}+5B_{2n}$$

de sorte que l'équation (7) a les solutions générales

(9) $$\left\{\begin{aligned} x_n &= A_{2n}+B_{2n}+\frac{A_{2n}-1}{2}, & y_n &= A_{2n}+3B_{2n} \\ \xi_n &= 2A_{2n}+3B_{2n}+\frac{A_{2n}-1}{2}, & \eta_n &= 3A_{2n}+5B_{2n}, \end{aligned}\right.$$

et pour la valeur

$$x = x_n\,,\quad x = \xi_n\,,$$

le nombre

$$x^2 + (x+1)^2$$

est toujours une base de première espèce.

Revenons ensuite aux égalités curieuses, en ce qui concerne les deux nombres premiers

$$9661 = 69^2 + 70^2,\quad 9941 = 70^2 + 71^2,$$

mentionnées dans l'article VI, il s'agit de l'équation

$$y^2 - [x^2 + (x \pm 1)^2] = \mp\, 2x\,, \tag{10}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$y^2 - 2x^2 = 1\,,$$

de sorte que nous aurons, en vertu (8)

$$y = A_{2n}\,,\quad x = B_{2n}. \tag{11}$$

Or, dans le cas susdit, x est de la forme $4k+2$, ce qui exige que, dans (11), n soi un nombre impair, ce qui donnera, pour les sommes de deux carrés consécutifs, l'expression générale

$$B^2_{4n-2} + (B_{4n-2} \pm 1)^2. \tag{12}$$

Les deux premiers couples de ces nombres deviennent

$$2^2 + 1^2,\qquad 2^2 + 3^2$$
$$70^2 + 69^2,\quad 70^2 + 71^2.$$

Quant aux nombres $(2p+1)^2 + 4$, nous aurons la formule analogue à (1),

$$(4p^2 + 1)\big((2p+2)^2 + 1\big) = (2p+1)^4 + 4\,, \tag{13}$$

de sorte qu'il n'existe que le seul nombre premier 5 de la forme

$$(4p+1)^{4n} + 4. \tag{14}$$

Les nombres

$$a = (2p+1)^2 + 4 \tag{15}$$

présentent aussi un certain intérêt à un autre point de vue.

En effet, l'équation

$$u^2 - av^2 = \pm \omega$$

n'est résoluble que pour deux valeurs de ω inférieures à $\sqrt{a}$, savoir

$$\omega = 4; \quad \omega = 2p + 1;$$

c'est-à dire qu'un diviseur premier de la forme quadratique

$$x^2 - ay^2,$$

qui est plus petit que $2p+1$, est certainement d'une hauteur plus grande que l'unité, par rapport à la base a.

TROISIÈME PARTIE

Sur certains paramètres spéciaux.

VIII. Sur les paramètres 2 et 8.

Il est bien connu que le nombre premier 2 joue, dans la théorie des résidus quadratiques, un triple rôle, selon qu'il se présente sous la forme.

$$2 \quad 4 \quad 2^n, \quad n \geqq 3.$$

Et c'est la même chose dans la théorie des équations de Lagrange, ce qui entraîne que les nombres premiers ont des propriétés différentes, selon qu'ils se présentent sous la forme

$$8k+1 \quad 8k+3 \quad 8k+5 \quad 8k+7.$$

Dans la deuxième Partie du Mémoire présent nous avons étudié la troisiéme de ces formes, de sorte qu'il nous reste ici à étudier les trois autres.

Soit tout d'abord $a = 8k+3$, nous aurons une et seulement une décomposition de la forme

$$a = p^2 + 2q^2, \tag{1}$$

de sorte que c'est précisément ces deux nombres p et q qui figurent dans les congruences fondamentales qui correspondent à la valeur

$$\omega = 2.$$

Quant aux nombres premiers $a = 8k+7$, nous avons à résoudre l'équation de Lagrange

$$u^2 - 2v^2 = \pm a\,; \tag{2}$$

soit donc

(3) $$(s_n, t_n) \quad (\sigma_n, \tau_n)$$

les deux suites coordonnées de cette équation, de sorte que

(4) $$s_1^2 - 2t_1^2 = -a,$$

nous pouvons appliquer, dans les congruences fondamentales, une quelconque des décompositions

(5) $$a = s_{2n}^2 - 2t_{2n}^2 = \sigma_{2n-1}^2 - 2\tau_{2n-1}^2,$$

où t_{2n} et τ_{2n-1} sont tous des nombres impairs.

On aura, au contraire, pour les autres éléments des suites (3),

$$-a = s_{2n-1}^2 - 2t_{2n-1}^2 = \sigma_{2n}^2 - 2\tau_{2n}^2,$$

décompositions qui sont de la forme

$$-a = p_n^2 - 8q_n^2 = \pi_n^2 - 8\varrho_n^2.$$

Restent encore les nombres premiers $a = 8k+1$, qui unissent les propriétes des deux cas précédents, parce que nous avons à la fois une seule décomposition de la forme

(6) $$a = p^2 + 8q^2$$

et l'équation résoluble de Lagrange

(7) $$u^2 - 2v^2 = \pm a.$$

Soient donc, avec la condition (4), (3) les suites coordonnées qui correspondent à cette équation, les nombres t_{2n} et τ_{2n-1} sont pairs, tandis que t_{2n-1} et τ_{2n} sont impairs, de sorte que nous avons ici

$$a = p_n^2 - 8q_n^2 = \pi_n^2 - 8\varrho_n^2$$
$$-a = p_n^2 - 2q_n^2 = \pi_n^2 - 2\varrho_n^2.$$

Afin de mettre en pleine lumière la nature singulière du nombre premier 2, nous avons encore à démontrer les deux propositions suivantes, où a désigne un nombre premier:

I. Les deux équations

(8) $$u^2 - av^2 = p^{2^n} \quad u^2 - av^2 = p,$$

où p est impair, sont simultanément résolubles ou non.

En effet, la première de ces équations n'étant pas primitive, parce que la base a est un nombre premier, nous aurons cette autre équation résoluble

$$(9) \qquad u^2 - av^2 = \pm p^{2^{n-1}}, \quad a = 4k+1$$

$$(10) \qquad u^2 - av^2 = \pm p^{2^{n-1}}, \quad a = 4k+3;$$

mais, dans ce dernier cas, l'équation

$$u^2 - av^2 = \pm 2$$

est résoluble aussi, de sorte que nous aurons toujours l'équation résoluble

$$u^2 - av^2 = p^{2^{n-1}},$$

et ainsi de suite.

II. Les deux équations

$$(11) \qquad u^2 - av^2 = \pm 2^{2^n+2}, \quad u^2 - av^2 = \pm 8$$

sont simultanément résolubles ou non.

Remarquons tout d'abord que le nombre premier a est, dans ce cas, nécessairement de la forme $8k+1$, il est évident que les signes doubles sont applicables dans les équations (11).

Cela posé, le même procédé que dans le cas précédent conduira ici à cette autre équation résoluble

$$u^2 - av^2 = \pm 2^{2^{n-1}+2},$$

et ainsi de suite.

Cette proposition établie, il est par exemple facile de démontrer que le nombre premier

$$4993 = 63^2 + 32^2$$

est une base élémentaire, de sorte que l'équation

$$u^2 - 4993\, v^2 = \pm \omega$$

est toujours résoluble et du genre maximum, pourvu que

tous les facteurs premiers de ω soient diviseurs premiers de la forme quadratique

$$x^2 - 4993\, y^2,$$

IX. Sur le paramètre 3.

Supposons résoluble l'équation de Lagrange

$$u^2 - a v^2 = (-1)^\delta 3, \tag{1}$$

nous aurons toujours

$$a = p^2 - (-1)^\delta 3 q^2, \tag{2}$$

de sorte que les congruences fondamentales sont toujours applicables dans ce cas.

Or, ces applications ne présentant aucun intérêt spécial, nous nous bornerons à résoudre le problème:

Déterminer les bases a qui permettent de résoudre l'équation

$$(x+1)^2 - a y^2 = x. \tag{3}$$

Il est évident que l'équation proposée se transforme en celle-ci

$$x^2 + x + 1 = a y^2,$$

ou, se qui est la même chose,

$$(2x+1)^2 - a(2y)^2 = -3, \tag{4}$$

de sorte que a est nécessairement un nombre impair de la forme

$$a = p^2 + 3q^2, \quad a = 6\nu + 1. \tag{5}$$

Cela posé, il est facile de démontrer la proposition:

I. L'équation (3) est toujours résoluble, pourvu que la base a admette le paramètre -3, et que le nombre premier 2 soit du rang 2 par rapport à a, conditions qui sont à la fois nécessaires et suffisantes.

En effet, soit, dans l'équation (4), savoir

$$(6) \qquad u^2 - a v^2 = -3$$

a un nombre impair, et soit 2 du rang 2 par rapport à la base a, le nombre A_1, tiré de l'équation de Fermat

$$(7) \qquad A_n^2 - a B_n^2 = (-1)^{n\varepsilon},$$

est nécessairement un nombre pair, parce que B_1 est impair.

Soient donc

$$(u_1, v_1) \quad (u'_1, v'_1)$$

les éléments primitifs des deux suites coordonnées de (5), il résulte immédiatement des formules fondamentales

$$u_1 u'_1 + a v_1 v'_1 = 3 A_1, \quad u_1 v'_1 + u'_1 v_1 = 3 B_1$$

que u_1 et v'_1 ou u'_1 et v_1 sont toujours des nombres pairs.

Supposons ensuite v_1 pair, les éléments généraux

$$(x_n, y_n) \quad (\xi_n, \eta_n)$$

des deux suites coordonnées, appartenant à l'équation (3), se présentent sous la forme

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} x_n &= \frac{u_{2n-1} - 1}{2}, & y_n &= \frac{v_{2n-1}}{2} \\ \xi_n &= \frac{u'_{2n} - 1}{2}, & \eta_n &= \frac{v'_{2n}}{2}. \end{aligned} \right.$$

Quant à la proposition I, nous aurons immédiatement comme corollaire cette autre:

II. L'équation (3) est toujours résoluble, pourvu que a soit une base impaire de première espèce qui correspond au paramètre 3.

En effet, il résulte immédiatement de (6) que v est toujours un nombre pair, parce que a est de la forme $4k+1$.

Soit ensuite a une base de seconde espèce qui admet le paramètre -3, et par rapport à laquelle le nombre premier 2 est du rang 1, l'équation (3) est tantôt résoluble tantôt irrésoluble.

Pour la base
$$a = 259$$
on aura par exemple
$$A_1 = 847225\,, \quad B_1 = 52644\,,$$
de sorte que 2 est du rang 1, et l'on aura
$$16^2 - 259 \cdot 1^2 = -3\,;$$
c'est-à-dire qu'aucun des nombres v, tirés de l'équation (6), ne peut être pair, et l'équation (3) est irrésoluble.

Soit, au contraire
$$a = 217\,,$$
on aura
$$A_1 = 3844063\,, \quad B_1 = 260952\,,$$
de sorte que 2 est, aussi dans ce cas, du genre 1, mais on aura
$$383^2 - 217 \cdot 26^2 = -3\,;$$
c'est-à-dire que tous les v sont pairs, et l'équation (3) est résoluble pour $a = 217$.

X. Sur le paramètre 5.

Comme dernière application, nous aurons à étudier l'équation

(1) $$u^2 - a v^2 = (-1)^\delta 5\,;$$

soit $\delta = 0$, la base a est toujours de la forme

(2) $$a = p^2 - 5 q^2\,,$$

de sorte que les congruences générales sont immédiatement applicables.

Or, ces applications ne présentant aucun intérêt spécial, nous nous bornerons ici à résoudre un problème assez curieux.

En effet, il résulte immédiatement de l'identité évidente
$$x(x+1)(x+2)(x+3) + 1 = (x^2 + 3x + 1)^2$$
que le produit de quatre nombres consécutifs plus un est toujours un carré exact.

Mais ce carré, peut-il contenir des facteurs biquadratiques? A cet effet, il faut étudier l'équation indéterminée à trois inconnues

$$x^2 + 3x + 1 = y^2 z, \tag{3}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$(2x + 3)^2 = z(2y)^2 + 5;$$

c'est-à-dire que le facteur z est nécessairement une base a qui permet de résoudre l'équation de Lagrange.

$$u^2 - av^2 = 5, \tag{4}$$

de sorte que v est un nombre pair.

Cela posé, remarquons que av^2 est, dans l'équation (4), de la forme $4k + 2$, a est nécessairement impair, savoir

$$a = 10\nu \pm 1, \tag{5}$$

parce que a est résidu de 5. Et il est facile de démontrer la proposition:

I. Le rang du nombre 10 par rapport à une base de la forme $a = 5\nu \pm 1$ est au plus égal à 2.

En effet, l'équation de Fermat

$$A_1^2 - (5\nu \pm 1) B_1^2 = (-1)^\delta$$

donnera immediatement la congruence

$$A_1^2 \mp B_1^2 \equiv (-1)^\delta \pmod{5},$$

congruence qui n'est possible, à moins qu'un des nombres A_1 et B_1 ne soit multiple de 5; c'est-à-dire que

$$B_2 = 2A_1 B_1$$

est toujours multiple de 10.

Supposons maintenant que a soit de la forme $8k + 1$, savoir, en vertu de (5)

$$a = 20\nu + 1, \quad a = 20\nu + 9, \tag{6}$$

il est évident que l'équation (4) n'est jamais résoluble, à moins que l'inconnue v ne soit de la forme $4k + 2$, ce qui

a par conséquent toujours lieu pour les bases de première espèce, et nous avons démontré la proposition:

II. L'équation (3) est toujours résoluble, pourvu que z, savoir la base a, soit de la forme (6).

Désignons ensuite par

$$(u_n, v_n) \quad (u'_n, v'_n) \tag{7}$$

les deux suites coordonnées de l'équation (4), puis supposons que a soit une base de première espèce, il est possible de choisir les suites (7), telles que la solution complète de (3) est présentée par les formules

$$\left\{ \begin{aligned} x_n &= \frac{u_{2n-1} - 3}{2}, \quad y_n = v_{2n-1} \\ \xi_n &= \frac{u'_{2n} - 3}{2}, \quad \eta_n = v'_{2n}. \end{aligned} \right. \tag{8}$$

Soit, au contraire, a une base de seconde espèce, on aura de même

$$\left\{ \begin{aligned} x_n &= \frac{u_n - 3}{2}, \quad y_n = v_n \\ \xi_n &= \frac{u'_n - 3}{2}, \quad \eta'_n = v'_n. \end{aligned} \right. \tag{9}$$

Quant aux bases $a = 4k + 3$, savoir, en vertu de (5),

$$a = 20\nu + 11, \quad a = 20\nu + 19, \tag{10}$$

j'ai en vain cherché à démontrer que 10 soit du rang 2 par rapport à ces bases, mais plus tard j'ai vu que cela n'est pas juste pour

$$a = 1051, \quad a = 1159,$$

tandis que les autres 58 bases de la forme (10) et inférieures à 1500 ont bien la propriété susdite.

Supposons applicable une base de la forme (10), les solutions de (3) se déterminent aussi par les formules (9).

Remarquons, en passant, que les recherches précédentes permettent de résoudre cet autre problème:

Déterminer les bases a qui permettent de résoudre les équations simultanées

$$(11) \quad (x+1)^2 - ay^2 = -x, \quad (x+2)^2 - ay^2 = x+3.$$

Soustrayons ces deux équations, il est évident qu'elles sont simultanément résolubles ou non, de sorte que nous pouvons nous borner à étudier par exemple la première, et nous aurons immédiatement

$$x^2 + 3x + 1 = ay^2,$$

savoir l'équation (3).

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Avant-Propos 3

PREMIÈRE PARTIE

Recherches sur l'équation généralisée.

I. Conditions de resolubilité 6
II. La base est un nombre premier 11
III. Sur les congruences fondamentales 13

DEUXIÈME PARTIE

Sur le paramètre ± 4.

IV. Applications des formules générales 17
V. Sur les bases non-réduites 21
VI. Sur une classe d'équations immédiatement résolubles 24
VII. Sur certaines sommes de deux carrés 26

TROISIÈME PARTIE

Sur certains paramètres spéciaux.

VIII. Sur les paramètres 2 et 8 30
IX. Sur le paramètre 3 33
X. Sur le paramètre 5 35

Forelagt paa Mødet den 25. April 1924.
Færdig fra Trykkeriet den 28. Juli 1924.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

3. BIND (KR. 13,75):

Kr. Ø.

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920 .... 1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920.. 1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920 .... 0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920 0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920.......... 0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920 .... 0.50
7 RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920 .... 1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920 .... 1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920 .... 0.75
10. NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921 .... 0.50
11. HANSEN, H. M. und JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921 .... 1.40
12. HEVESY, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921 .... 0.75
13. HEVESY, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921 0.60
14. FOGH, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921 .... 0.60
15. FOGH, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921 .... 0.75
16. NIELSEN, NIELS: Sur la généralisation du problème de Fermat. 1921 .... 0.80
17. LARSEN, VALDEMAR: Bertrands Problem. 1921 .... 1.25
18. WEBER, SOPHUS: En Luftstrøms Indflydelse paa et Legemes Fordampningshastighed. 1921 .... 0.60
19. WEBER, SOPHUS: Psychrometrets Teori. 1921 .... 0.50
20. FAURHOLT, CARL: Über die Prozesse »$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$« und »$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$«. 1921 .... 3.75

4. BIND (Kr. 13,20):

Kr. Ø.

1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922 ... 5.75
2. JACOBSEN, C. & OLSEN, JOHS.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922 ... 0.60
3. NØRLUND, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922 ... 1.10
4. BRØNSTED, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921 ... 1.15
5. PEDERSEN, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922 ... 0.70
6. PRYTZ, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922 .. 0.75
7. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922 ... 2.15
8. BØGGILD, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922 ... 1.40
9. WIEDEMANN, E. und FRANK, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922 ... 0.75
10. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922 ... 3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

Kr. Ø.

1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923 ... 3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923 ... 0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923 ... 2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923 ... 3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923 ... 2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923 ... 1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923 ... 0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923 ... 0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924 ... 0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924 ... 1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924 ... 1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924 ... 1.00

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser **VI**, 7.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS DU HAFNIUM

PAR

G. DE HEVESY

AVEC 2 PLANCHES

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1925

AVANT-PROPOS

Le présent ouvrage décrit brièvement la découverte de l'élément »hafnium«, faite par M. Dirk Coster et par l'auteur; il expose, en détail, les recherches exécutées ultérieurement, en vue d'établir les propriétés physiques et chimiques du hafnium et de déterminer parmi les propriétés du zirconium celles, qui n'étaient pas encore connues. L'étude du spectre optique a été faite par MM. Hansen et Werner; l'étude du spectre des rayons X, par M. Coster; l'examen des propriétés chimiques échut à l'auteur en collaboration d'abord avec M. Thal Jantzen, ensuite avec MM. Berglund, Madsen et Skou. L'auteur exprime ici son entière reconnaissance à MM. J. A. Christiansen et Y. Nishina, de l'aide utile qu'ils lui ont prêtée durant les recherches en question; il adresse, en même temps, ses meilleurs remerciments à MM. O. Böggild et V. M. Goldschmidt, qui ont bien voulu lui prodiguer leurs précieux conseils en matière de minéralogie; il tient enfin à remercier vivement M. N. Bohr, dont l'appui généreux et efficace facilita l'ensemble du travail.

Université de Copenhague.
Institut de physique théorique.

CHAPITRE I.

Le système périodique.

1. Les terres rares. Nature complexe de l'Ytterbium de Marignac.

La première détermination du poids atomique des principaux éléments a été faite dans la première moitié du XIXe siècle. Mais une question subsistait: celle de savoir s'il serait possible d'établir une relation entre le poids atomique et les propriétés chimiques des différents corps simples. Mendeleïeff et Lothar Meyer furent les premiers à y donner une solution, que des contributions nombreuses, apportées de toutes parts, completèrent par la suite.

Quand on contemple la série des éléments rangés d'après les poids atomiques croissants, on est frappé par les différences profondes qui existent entre les termes successifs de la série, au point de vue des propriétés chimiques des corps que ces termes représentent. Cette première impression est, cependant, toute passagère: à la longue, on s'aperçoit que les écarts ne sont point quelconques, qu'ils obéissent à une certaine loi de périodicité, laquelle, — il est vrai, — n'est pas exempte de lacunes.

C'est ainsi qu'immédiatement après le fer viennent deux éléments assez étroitement apparentés entre eux et au fer: ce sont le nickel et le cobalt; de même, le ruthénium et l'osmium sont suivis de près par deux éléments étroitement

apparentés; enfin, le barium est suivi de toute une série d'éléments apparentés entre eux, celle des terres rares. Le fait de ne pas s'être laissé arrêter par ces irrégularités, qui nous paraissent aujourd'hui si importantes et si instructives, constitue un des grands mérites des fondateurs du système périodique des éléments.

A une étape plus avancée du développement du système périodique, une autre question se présenta. Quelle pouvait bien être la cause des irrégularités précitées: apparition des triades, présence du groupe des terres rares? L'existence d'irrégularités de ce genre avait quelque chose d'inquiétant: on devait s'attendre à rencontrer dans le voisinage du fer —, à côté du nickel et du cobalt, — d'autres éléments rares, jusqu'à ce jours inconnus; de nouvelles »triades« pourraient surgir ailleurs, multipliant le nombre des éléments dans une mesure que le système périodique n'aurait pas prévue. Ainsi MENDELEÏEFF avait envisagé la possibilité d'une découverte d'autres terres rares, portant de 4 à 20 le nombre total des éléments appartenant à ce groupe.

C'est à MOSELEY que revient l'honneur d'avoir dissipé l'incertitude; la découverte qu'il fit de la relation linéaire existant entre le nombre atomique de tel ou tel élément et la racine carrée de la fréquence d'oscillations des rayons X que cet élément émet et qui lui sont caracteristiques, permit de déterminer exactement le nombre d'éléments compris entre l'hydrogène et l'uranium. Il fut ainsi possible d'établir qu'il n'existait pas d'autres »triades« que celles déjà découvertes; que, de fait, les »triades« ne comportent que trois constituants; qu'enfin, la région qui sépare le barium du tantal ne comprend que 16 éléments, auxquels s'appliquent les nombres atomiques 57 à 72 (inclusivement). Sur ce nombre, 14 éléments étaient connus

à l'époque où Moseley fit sa découverte. C'est un des hauts faits de la chimie expérimentale que d'avoir découvert et isolé, sans autres données théoriques, presque toutes les terres rares, terres, qui présentent pourtant entre-elles de si grandes ressemblances et qui sont souvent d'une rareté extrême. Parmi les 14 éléments en question, les deux qui portent les nombres atomiques 70 et 71, furent découverts en dernier lieu. En 1878, Marignac [1] isola de la terre erbine, qu'on connaissait déjà, une nouvelle terre incolore, d'une basicité légèrement plus élevée que l'autre, et que l'on dénomma ytterbium. En 1905, Auer von Welsbach [2] constata, au cours de ses recherches systématiques sur la décomposition des terres rares, que l'ytterbium était un mélange de deux éléments, pour lesquels il indiqua un procédé de séparation [3]. En 1907, le même savant [4] donna le spectre lumineux des deux constituants, auquels reviennent, d'après les recherches ultérieures de Friman [5], faites au laboratoire de M. Siegbahn, les nombres atomiques 70 et 71, et proposa qu'on les nommât aldébaranium et cassiopéïum. La communication de ces résultats suivit de près celle d'Urbain [6], qui annonça des resultats analogues et qui proposa les noms de néo-ytterbium et lutécium. Les deux savants prévoyaient que dans l'ytterbium de Marignac, composé, selon les études ultérieures d'Auer von Welsbach [7], d'environ 90 p. c. d'élément 70 et de 10 p. c.

[1] Marignac, Arch. de Genève, **64**, 87. 1878.

[2] Auer von Welsbach, Wien. Akad. Anz., Nr. 10. 1905.

[3] Auer von Welsbach, Wien. Ber., **115**, 11. 1906.

[4] Auer von Welsbach, Wien. Ber. **116**, 1425, 1907.

[5] E. Friman, Phil. Mag. **32**, 497, 1916. Le regretté H.-J.-G. Moseley annonçait les mêmes résultats dans une lettre adressée à l'auteur au cours du printemps 1914.

[6] G. Urbain, *Comptes Rendus*, **145**, 759. 1907.

[7] Auer von Welsbach, Wien. Ber. **122**, 957. 1913.

d'élément 71, on pourrait rencontrer un troisième élément, condensé dans l'eau-mère finale. Après avoir opéré une cristallisation fractionnée, qui dura plusieurs années, Auer von Welsbach obtint, avec 200 kg de gadolinite, 0.5 gr d'eau mère finale, constituée exclusivement de cassiopéïum sans trace du constituant hypothétique (72)[1], lequel, cependant, aurait dû se trouver condensé dans cette fraction, si, réellement, il faisait partie de l'ytterbium. Il est vrai qu'en 1911 Urbain a cru avoir découvert ce troisième constituant de l'ytterbium de Marignac: dans une de ses fractions finales apparaissaient, en effet, 24 raies spectrales nouvelles. En même temps, Urbain constata que le paramagnétisme de sa préparation diminuait dans des proportions considérables. Sa valeur se reduisit au tiers, ou même au quart de celle observée dans une préparation qu'il croyait être l'élément 71 pur. Se basant sur cette constatation, Urbain[2] annonça, en 1911, la découverte d'une nouvelle terre rare à laquelle il proposa d'appliquer le nom de *celtium*. L'apparition de raies spectrales, en partie très intenses, et, surtout, la décroissance considérable de la susceptibilité nous fit présumer que ce celtium était contenu en proportions élévées dans la préparation étudiée par Urbain.

Onze ans plus tard, une communication de Dauvillier[3] nous apprit qu'en dehors des raies X, caractéristiques des éléments 70 et 71, non seulement quelques faibles séries de l'élément 69, mais aussi deux raies, d'une faiblesse extrême, attribuées à l'élément 72 avaient été recon-

[1] Une étude spectrographique entreprise par M. Coster sur les rayons X émis par cette préparation, n'a pas donné la moindre trace de l'élément 72.

[2] G. Urbain, *Comptes Rendus*, **152**, 141. 1911.

[3] Dauvillier, *Comptes Rendus*, **174**, 1347. 1922.

nues dans la préparation d'Urbain. Ces deux raies indiqueraient, selon Dauvillier, la présence d'une trace de l'élément qu'Urbain avait découvert en partant des raies observées dans le spectre lumineux. Dauvillier dit textuellement: »Cet élément a été découvert par M. G. Urbain dans la préparation que nous avons étudiée, grâce à l'apparition d'un groupe de lignes inconnues dans le spectre d'arc«. Une communication ultérieure de Dauvillier[1] spécifie que, dans le passage cité, le mot »trace« signifie une teneur égale à $^1/_{10000}$. Il est étonnant que l'on ne se soit pas aperçu du désaccord existant entre ces deux constatations: d'une part, présence de raies intenses dans le spectre lumineux et décroissance marquée du paramagnetisme, d'autre part, présence des raies X, extrêmement faibles, dont il vient d'être question. Mais il y a plus. Dans une communication d'Urbain, jointe à celle de Dauvillier, on trouve l'affirmation que, désormais, c'est à dire après la découverte des raies spectrales précitées, »la question des constituants de l'ancien ytterbium de Marignac est réglée«.

Les choses en étaient là, lorsque, en 1922, la théorie des quanta vint donner une explication du système périodique, et permit, ainsi, de définir nettement le caractère de l'élément 72. Les considérations présentées à ce sujet ne cadraient pas avec la conception d'Urrain qui faisait de l'élément 72 le troisième constituant de l'ytterbium de Marignac. Elles donnèrent lieu à la découverte du vrai élément 72, lequel joue, en effet, le rôle de constituant auprès d'un »ancien élément«. Mais cet »ancien élément« n'est pas l'ytterbium: c'est le zirconium.

[1] Dauvillier, Chemistry and Industry, **42**, 1182. 1923.

2. L'élément 72 et la théorie des quanta appliquée à la structure des atomes.

Toutes les tentatives faites pour expliquer le système périodique demeuraient vaines, quand la découverte de l'électron fit naître de nouveaux espoirs. Sir J. J. Thomson essaya, le premier, d'expliquer la périodicité observée dans les propriétés chimiques des éléments par une certaine loi de périodicité qui aurait régi la distribution des électrons dans l'atome; mais avec les connaissances rudimentaires que l'on possédait alors sur cette distribution, il n'était guère possible d'entreprendre l'étude approfondie du problème.

Ce fut Rutherford qui donna l'impulsion décisive en créant l'image de l'atome nucléaire; peu après Bohr expliquait la constitution de l'atome par la théorie des quanta. Une fois entrée dans cette voie, la recherche devait nécessairement conduire à l'explication de cette périodicité des proprietés chimiques qui constitue le système de Mendeleïeff.

C'est ce que fit Bohr [1] en 1922. Il s'était proposé, en premier lieu, d'élucider la façon dont les électrons sont groupés autour des noyaux atomiques et de définir, ensuite, les altérations que l'on constate dans les groupements électroniques quand on passe d'un élément au suivant. Les résultats qu'il obtint par l'application rationelle de la théorie des quanta constituent la réponse à la double question qu'il s'était posée; ces résultats sont groupés au tableau 1, où les symboles n_k indiquent les nombres *quantiques* des orbites électroniques. D'après la théorie, le cas le plus fréquent est celui où, passant d'un élément

[1] Voir N. Bohr, Theory of spectra and atomic constitution. Cambridge. University Press, 2 Edition 1924.

Tableau 1. Nombre d'electrons compris dans les couches électroniques de l'atome neutralisé.

N_k \ n_k	1_1	2_1 2_2	3_1 3_2 3_3	4_1 4_2 4_3 4_4	5_1 5_2 5_3 5_4 5_5	6_1 6_2 6_3 6_4 6_5 6_6	7_1 7_2
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 1					
⋮	⋮						
10 Ne	2	8					
11 Na	2	8	1				
12 Mg	2	8	2				
13 Al	2	8	2 1				
⋮	⋮	⋮					
18 A	2	8	8				
19 K	2	8	8	1			
20 Ca	2	8	8	2			
21 Sc	2	8	8 1	(2)			
22 Ti	2	8	8 2	(2)			
⋮	⋮	⋮		⋮			
29 Cu	2	8	18	1			
30 Zn	2	8	18	2			
31 Ga	2	8	18	2 1			
⋮	2	8	18				
36 Kr	2	8	18	8			
37 Rb	2	8	18	8	1		
38 Sr	2	8	18	8	2		
39 Y	2	8	18	8 1	(2)		
40 Zr	2	8	18	8 2	(2)		
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮		
47 Ag	2	8	18	18	1		
48 Cd	2	8	18	18	2		
49 In	2	8	18	18	2 1		
⋮	⋮	⋮	18	⋮			
54 X	2	8	18	18	8		
55 Cs	2	8	18	18	8	1	
56 Ba	2	8	18	18	8	2	
57 La	2	8	18	18	8 1	(2)	
58 Ce	2	8	18	18 1	8 1	(2)	
59 Pr	2	8	18	18 2	8 1	(2)	
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮ ⋮	⋮	
71 Cp	2	8	18	32	8 1	(2)	
72 Hf	2	8	18	32	8 2	(2)	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	
79 Au	2	8	18	32	18	1	
80 Hg	2	8	18	32	18	2	
81 Tl	2	8	18	32	18	2 1	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		
86 Em	2	8	18	32	18	8	

N_k \ n_k	1_1	2_1 2_2	3_1 3_2 3_3	4_1 4_2 4_3 4_4	5_1 5_2 5_3 5_4 5_5	6_1 6_2 6_3 6_4 6_5 6_6	7_1 7_2
87 —	2	8	18	32	18	8	1
88 Ra	2	8	18	32	18	8	2
89 Ac	2	8	18	32	18	8 1	(2)
90 Th	2	8	18	32	18	8 2	(2)
⋮ ⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮

au suivant, un électron se place dans le groupe électronique exterieur; il en résulte une transformation radicale de la structure extérieure de l'atome et, partant, une modification des propriétés chimiques qui dépendent essentiellement de cette structure. La théorie des quanta prévoit également le cas où le nouvel électron vient s'introduire dans un groupe intérieur. C'est ce qui a lieu dans les groupes d'éléments comprenant les triades métalliques du fer, du palladium et du platine, ainsi que dans la famille des terres rares. Diverses raisons exigent que le lanthane (57) soit suivi d'une série d'éléments, où, seuls, les groupes intérieurs sont complétés par l'adjonction d'électrons. Il est clair qu'en pareil cas, au point de vue de la chimie, la différence est faible entre éléments voisins. Le tableau ci-après fait voir comment, à partir du cerium, les groupes intérieurs à 4 quanta sont complétés progressivement jusqu'à ce que soit atteinte la configuration complète de 32, que l'on rencontre dans l'élément 71 (Cp). En vertu des mêmes lois, l'élément 72 devra se distinguer, par sa configuration extérieure, de toutes les »terres rares« qui précèdent; on sera donc conduit à admettre qu'il existe entre les propriétés chimiques respectives des éléments 72 et 71, une différence relativement bien plus marquée, que celle qui se manifeste entre les éléments 71 et 70, ou tels autres éléments consécutifs du groupe des terres rares. D'autre part, la constitution atomique de l'élé-

ment 72 présente une grande ressemblance avec la constitution de l'élément 40, qui est le zirconium. L'apport ultérieur d'un électron et l'accroissement d'une unité que subit nécessairement, de ce fait, le nombre d'électrons du groupe extérieur, rendent l'élément 72 tétravalent, à l'encontre de ce qui a lieu pour les constituants de l'ytterbium de Marignac, lesquels sont trivalents. Parmi les arguments qui servent à démontrer que la théorie des quanta exige impérieusement la valence quatre pour l'élément 72, on peut citer les suivants, comme étant les plus décisifs. Supposer que l'élément 72 soit trivalent, c'est dire que l'électron No. 69 sera lié avec des forces plus grandes dans l'élément 72 que dans l'élément 73: En effet, ce dernier élément (le tantale) est pentavalent. Si l'élément 72 était trivalent, l'électron 69 y serait plus fortement lié et n'y ferait plus part comme électron de valence. Ce voudrait dire qu'au passage de l'élément 72 au suivant, le lien qui retient l'éléctron 69 sur son orbite subirait un affaiblissement. Cela va à l'encontre de la théorie des quanta, car d'après celle-ci, toute transition de ce genre implique une élévation de la charge du noyau et conséquemment une augmentation de la force attractive de Coulomb, c'est à dire un renforcement du lien rattachant l'électron dans une orbite quantique donnée. Devant ce témoignage de la théorie, la découverte d'Urbain — selon laquelle l'ytterbium de Marignac serait constitué par les trois éléments 70, 71 et 72 — paraissait gênante. C'est donc, en premier lieu pour élucider la question que M. Dirk Coster et l'auteur se mirent à la recherche d'un élément 72, qui serait apparenté au zirconium, ainsi que le voudrait la théorie.

Dans la nature, la coexistence d'éléments étroitement apparentés est un fait d'observation courante. Ainsi, le

niobium est souvent accompagné de tantale, le molybdène de tungstène, l'yttrium d'ytterbium et d'autres terres rares; c'est donc du côté des mineraux de zirconium qu'il nous a paru utile d'orienter la recherche. La spectroscopie aux rayons X, créée par MOSELEY et développée en premier lieu par SIEGBAHN et ses collaborateurs, constitue, comme on sait, une méthode d'identification parfaite; aussi, c'est à cette méthode que nous avons eu recours.

3. Distribution probable de l'élément manquant.

On ne pouvait pas trancher d'avance la question de savoir si l'élément cherché existait en quantités suffisantes pour être reconnu. Plusieurs indices, toutefois, faisaient supposer que l'élément ne devait pas être rare. En règle générale, on rencontre les éléments à nombre atomique pair en quantités plus grandes que ceux à nombre impair. La question a, d'ailleurs, été longuement traitée ces dernières années par HARKINS et par d'autres; ces auteurs se basèrent tant sur des données statistiques que sur des considérations concernant la constitution des noyaux atomiques. L'analyse des météorites se prête particulièrement bien à l'établissement d'une statistique de la distribution des éléments. En effet, les météorites sont formés des mêmes substances que la terre, mais, alors que, dans le cas de la terre, une partie considérable de matière en fusion s'est trouvée éliminée par l'action du propre champ de gravitation de la planète, les masses cosmiques, plus petites, n'ont pas dû éprouver, ainsi que l'a montré GOLDSCHMIDT [1], des pertes semblables. La figure 1, que nous empruntons à un mémoire de HARKINS [2], montre

[1] V. M. GOLDSCHMIDT, Die Naturwissenschaften, **42**, 918. 1922.
[2] W. M. HARKINS, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 856. 1917.

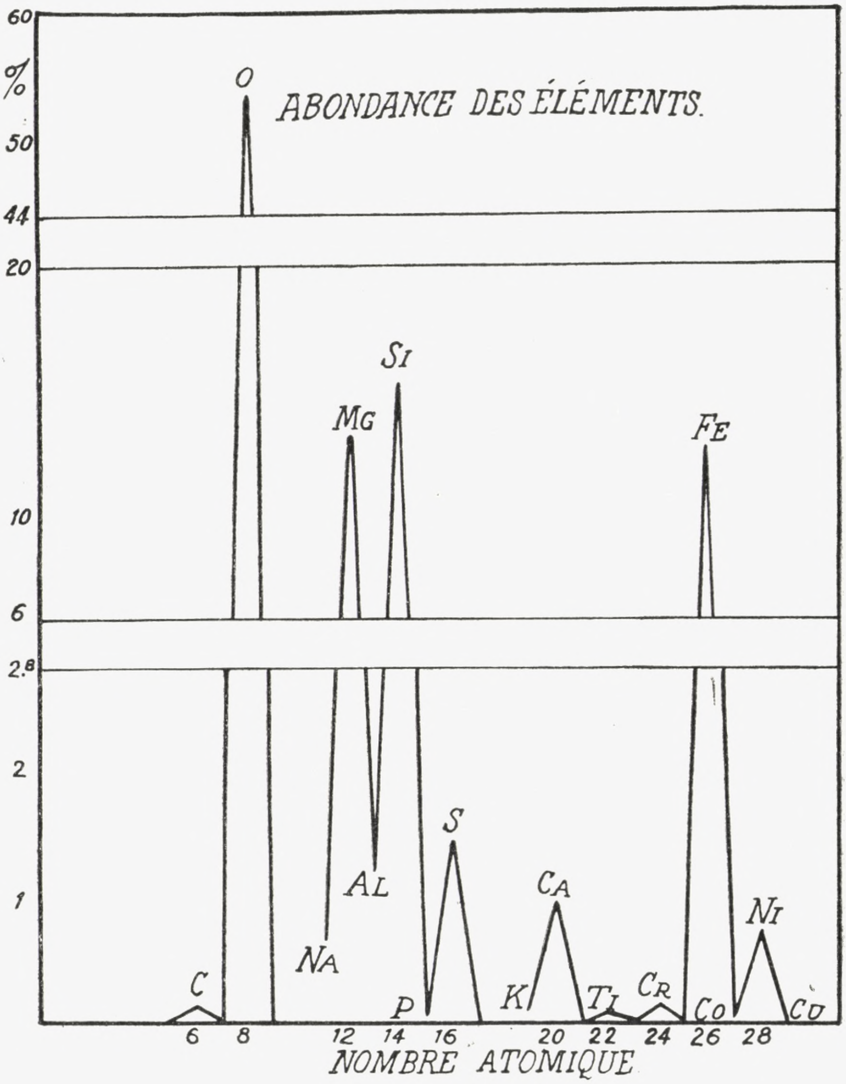


Fig. 1.

la relation existant entre la quantité des éléments représentés dans les météorites constitués par du roc et les nombres atomiques de ces éléments. Le même auteur[1] a fait remarquer également que dans les 443 météorites étudiés

[1] W. M. Harkins, Phil. Mag. **42**, 320. 1921.

par HARRINGTON — dont 318 constitués par du fer et 125 constitués par du roc — les six éléments les plus abondants étaient de nombres atomiques pairs, l'ensemble des éléments à nombres atomiques pairs ne constituait pas moins de 97,89 p. c. de la totalité des atomes présents dans les deux groupes de corps.[1]

Ces considérations nous ont paru favorables à notre recherche, et il en est de même de la comparaison des proportions dans lesquelles les éléments Si, Ti, Zr et Th sont représentés dans l'écorce terrestre. D'après WASHINGTON et CLARK, ces proportions auraient dans la lithosphère les valeurs suivantes

SiO_2 ... 59,77 p. c.	ZrO_2 ... 0,04 p. c.
TiO_2 ... 1,05 p. c.	ThO_2 ... 0,002 p. c.[2]

[1] Après avoir déterminé l'abondance des éléments du groupe des terres rares au moyen d'éxperiences aux rayons X très complètes, effectuées sur un grand nombre de minéraux, MM. GOLDSCHMIDT et THOMASSEN ont étudié, tout récemment, la relation existant entre le nombre atomique de ces éléments et leur abondance; ils ont pu constater que l'abondance subit des variations considérables, aussi bien dans le cas d'éléments à nombre atomique pair que dans le cas d'éléments à nombre impair. C'est ainsi que lorsque on passe d'une terre à nombre atomique pair à la terre qui lui fait suite immédiatement, on observe une notable diminution d'abondance; cette dernière augmente, au contraire, toujours quand on passe d'un nombre atomique impair à un nombre atomique pair. (Kristiania Videnskapsselskapets Skrifter I, 1924, n° 5.)

[2] La dernière valeur est une estimation de JOLLY, Phil. Mag. **24**, p. 700, 1912, et POOLE, Phil. Mag. **29**, 483, 1915. Ces nombres de Jolly et Poole, obtenus au moyen de l'électroscope sont plus précis que ceux relatifs au zirconium, déduits par d'autres auteurs de l'analyse chimique; les valeurs ci-dessus ne sont donc pas rigoureusement comparables entre elles. Il est probable que l'écart entre les proportions de Th et de Zr est, en réalité, plus marqué que celui indiqué au tableau.

CHAPITRE II.

Découverte du hafnium. Teneur en hafnium des différents minéraux.

1. La découverte du hafnium.

En nous servant d'un spectrographe Siegbahn, nous avons pu reconnaître dans le spectre L du premier échantillon de zirconium la présence de deux raies α_1 et α_2 très nettes, situées exactement aux endroits déterminés par interpolation d'après la loi de Moseley. L'échantillon en question provenait de Norwège; nous le devions à l'obligeance de M. O. Böggild.

Le fait que les raies du zirconium K—α_1 et K—α_2 du second ordre coïncident à peu près exactement avec les raies du hafnium, introduisit, au début, un élément d'incertitude dans nos recherches. Les expositions faites ultérieurement permirent cependant, de lever jusqu'au dernier doute à cet égard, car, à côté des raies α_1 et α_2, elles mirent en évidence les raies β_1 β_2 ainsi que γ_1.

Aussi, l'intensité rélative des raies était précisément celle que ferait supposer la comparaison avec les spectres des éléments 71 et 73 ; on pouvait donc regarder comme établie la présence, dans notre échantillon, de l'élément 72, en quantités notables, mais on n'était guère fixé au sujet de ses propriétés chimiques, la dite présence, dans un mineral de zirconium, n'étant peut-être qu'accidentelle. Quant à l'identité entre le nouvel élément et l'élément, apparenté au zirconium, que

l'on cherchait, elle était d'autant plus probable que les raies en question n'apparaissaient que lorsque le minéral étudié contenait du zirconium. Des expériences, effectuées sur un grande nombre de mineraux, nous ont permis de constater qu'ils contenaient, tous, l'élément cherché, dans des proportions variables, mais jamais insignifiantes. Nous avons, alors, étendu nos recherches aux produits à zirconium de commerce, sois-disant purs, mais qui, en réalité, contenaient, tous l'élément en question; ainsi le rapport intime du nouvel élément au zirconium pent être considéré désormais comme démontré.

Restait la séparation du zirconium et de l'élément nouveau. Nous avons fondu le mineral avec du fluorhydrate de fluorure potassique et nous avons extrait le produit par de l'eau bouillante contenant de l'acide fluorhydrique. Le fluorure double de potassium et de zirconium est très soluble à chaud, peu soluble à froid: il se prête, par conséquent, fort bien à une cristallisation systématique. Après quelques cristallisations, nous avons examiné les diverses fractions obtenues; l'eau-mère était enrichie en élément nouveau, tandis que le résidu cristallin donnait les raies X caractéristiques bien plus faibles que ne les donnait la substance initiale. L'application du même procédé à des produits »purs« du commerce nous a permis d'obtenir assez promptement des zirconiums qui ne donnaient plus les raies caractéristiques du nouvel élément.

Après avoir identifié le nouvel élément au moyen de la spectroscopie des rayons X et après avoir reconnu sa présence dans tous les mineraux et préparations du zirconium, nous avons réussi à séparer du zirconium le dit élément. M. Coster et l'auteur du présent ouvrage ont alors annoncé la découverte de ce nouvel élément par une

lettre adressée à »Nature«, le 2 Janvier 1923. Nous proposâmes le nom de hafnium, car c'est à Copenhague (dont le nom latin est Hafnia), à l'Institut de Physique théorique, dirigé par M. Niels Bohr, que la découverte eut lieu.

Les courbes photométriques relevées sur la première plaque qui contient les raies du hafnium, sont représentées à la fig. 2 (Pl. I); le zircon employé était de provenance norvégienne. La fig. 3 (Pl. II) se rapporte à une épreuve obtenue trois semaines plus tard; le hafnium, qui y était contenu, avait été concentré par voie chimique. La fig. 4 (Pl. II) a été également obtenue avec une préparation de hafnium concentré.

2. Teneur en hafnium des mineraux.

La nature complexe du zirconium que l'on considérait jusqu'ici comme un élément est dévoilée d'une manière frappante par l'analyse des mineraux de zirconium au moyen des rayons X. Voici les resultats d'une série d'analyses de mineraux de zirconium; les teneurs y sont représentées en pour cent.

(A) Oxydes de zirconium.

(1) Baddeleyite.[1] Provenance: Brésil.

CaO	Fe_2O_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2	H_2O
0,06	0,82	0,19	97,7	1,2	0,28

(2) Oxyde de Zirconium, favas. Provenance: Brésil.[2]

Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	H_2O
0,54	3,03	3,06	0,69	92,42	0,7	0,07

(3) Oxyde de zirconium, favas: écorce. Provenance: Brésil. ZrO_2 . . . . . . 59 HfO_2 0,5

[1] Blake et Smith, Min. Mag., **17**, 378, 1907. La valeur 98,9 p. c. attribuée par ces auteurs au ZrO_2, se trouve répartie, à la suite de notre détermination entre le ZrO_2 (97,7 p. c.) et le HfO_2 (1,2 p. c.).

[2] Weiss, Z. anorg. Chem. **65**, 192, 1910.

(4) Oxyde de zirconium, favas: noyau. Provenance: Brésil

ZrO_2...... 74 HfO_2...... 0,5

(B) Silicates de zirconium (Zircons).

(5) Zircon brun. Provenance: Frederiksværn, Norvège (échantillon de la collection de Klaproth et analysé par lui-même).

SiO_2	ZrO_2	HfO_2
33	65,2	1,0

(6) Zircon brun rougeâtre. Provenance: Brevik, Norvège (Cochran, *Chem. News*, **25**, 305, 1872).

Fe_2O_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2
2,85	32,53	63,05	1,0

(7) Zircon brun. Provenance: Rojkow Kliutsch, Ural (dû a M. Fersmann).

HfO_2.... 0,5

(8) Zircon brun. Provenance: Eganville, Canada.

HfO_2.... 1,2

(9) Zircon brun grisâtre. Provenance: Tasmannie.

HfO_2.... 1,1

(10) Zircon brun grisâtre. Provenance: Miasc (Rammelsberg, »Mineralchemie«, Leipzig 1875, p. 171).

Fe_2O_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2
1,91	32,44	64,22	1,1

(11) Zircon transparent incolore. Provenance: Carinthie, Antride. HfO_2.... 4

(12) Zircon transparent rouge. Provenance: Espouilly (Le Puy), France. (Nylander, N. IB. Min. p. 488, 1870).

F_2O_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2
0,62	33,23	64,83	1,2

(13) Zircon transparent vert. Provenance: Vicenza, Italie.

HfO_2.... 0,8

(14) Zircon transparent bleu. Provenance: Siam.
HfO_2.... 4

(15) Zircon gris. Provenance: Madagascar.
HfO_2.... 0,8

(16) Zircon brun rougeâtre. Provenance: Ceylan.
HfO_2.... 2,7

(17) Zircon gris. Provenance: North Carolina, U.S.A.
HfO_2.... 4

(18) Zircon brun rougeâtre. Provenance: Narsarsuk, Groenland. HfO_2.... 0,8

(19) Zircon séparé de sable de monazite. Provenance: Inde. ZrO_2.... 64 HfO_2.... 1,2

(20) Zircon séparé de sable de monazite. Provenance: Brésil. ZrO_2.... 64 HfO_2.... 0,4

(21) Malacon. Provenance: Hitterö, Norvège (St. Kitchin et W. G. Winterson, Proc. Chem. Soc. **22**, 251, 1906).

MgO	CaO	Fe_2O_3	Y_2O_3 Ce_2O_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2	U_3O_8	H_2O
0,70	0,41	4,93	0,09	22,53	65,18	2,6	0,33	1,84

(22) Malacon. Provenance: Madagascar (M. Pisani, comp. Lacroix, Minéralogie de Madagascar I, p. 241).

Fe_2O_3	Al_2O_3	Nb_2O_5	ThO_2	SiO_2	ZrO_2	HfO_2	H_2O
3,1	5,6	8,0	0,8	17,4	53,2	4	9,5

(23) Cyrtolite. Provenance: Rockport, Mass. U. S. A. (W. I. Knowlton, Am. Journ. of Science, **43**, 228, 1867).

FeO	Ce_2O_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2	SnO_2	U_2O_3	H_2O
3,63	1,80	26,38	44	17	0,70	1,94	4,55

(24) Alvite. Provenance: Kragerö[1] (O. Hönigschmid, communication personelle).

[1] Echantillon obligeamment transmis par M. V. M. Goldschmidt, professeur à l'Université d'Oslo. MM. Goldschmidt et Thomassen ont été les premiers à montrer que l'alvite présentait un contenu tout particulièrement élevé de hafnium. (Norsk geologisk Tidsskrift, 1923, 7, 61.)

SiO_2	$\underbrace{TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5}$	CaO	MgO	$\underbrace{Al_2O_3\ BeO}$
25,65	0,63	2,08	1,11	4,55

ThO_2	$\underbrace{Ce_2O_2, Y_2O_3}$	Fe_2O_3	ZrO_2	HfO_2	H_2O
2,05	0,90	7,57	41,98	4,6	6,30

La teneur en hafnium de l'alvite est bien variable.

(25) Naégite. Provenance: Naegi, Japon (Y. Shibita et K. Kimura, Jap. Journal of Chem. **2**, 3, 1923).

Terres rares	$Nb_2O_5+Ta_2O_5$	UO_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2	ThO_2	Fe_2O_3
6,68	1,12	2,69	29,55	49,8	3,5	2,85	1,42

(C) Mineraux complexes de zirconium.

(26) Elpidite. Provenance: Narsarsuk (G. Lindström, Geol. Fören. Föv. **16**, 330, 1894).

Na_2O	K_2O	CaO	FeO	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	Cl	H_2O
10,41	0,13	0,17	0,14	59,44	tr.	20,28	0,2	0,15	9,61

(27) Catapléite. Provenance: Groenland (Böggild, Min. Groenlandica p. 489).

Na_2O	CaO	SiO	ZrO_2	HfO_2	H_2O
14,80	0,17	44,08	31,53	0,3	9,12

(28) Catapléite. Provenance: Norvège (M. Weibull, Geol. För. Förh. **7**, 272, 1884).

Na_2O	CaO	FeO	ZrO_2	HfO_2	SiO_2	H_2O
8,93	5,31	0,22	31,52	0,3	44,20	9,26

(29) Eudialite. Provenance: Kangerdluarsuk, Groenland (Böggild, Min. Groenlandica, p. 499).

Na_2O	MgO	CaO	MnO	FeO	$\underbrace{Ce_2O_3, Pr_2O_3\ Nd_2O_3, La_2O_3}$	SiO_2
15,90	0,15	10,57	0,42	5,54	2,27	48,63

ZrO_2	HfO_2	Cl	H_2O
14,32	0,17	1,04	1,91

(30) Eudialite rouge. Provenance: Kola, Russie (accordé par M. Fersmann). HfO_2 0,1

(31) Eudialite rouge. Provenance: Narsarsuk, Groenland (Böggild, Min. Groenlandica, p. 498).

Na_2	CaO	MnO	FeO	Ce_2O_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2	Nb_2O_5	Cl	H_2O
14,18	9,12	2,74	6,70	3,05	50,39	12,20	0,2	0,41	1,29	0,26

(32) Eucolite. Provenance: Barkevik, Norvège (W. C. Brögger, Z. Kryst. **16**, 504, 1890).

Na_2O	K_2O	CaO	MnO	FeO	Ce_2O_3	Y_2O_3	SiO_2
11,17	0,11	12,11	3,60	3,90	4,80	0,32	45,15

ZrO_2	HfO_2	Nb_2O_5	Cl	H_2O
12,21	0,2	3,52	0,55	2,11

(33) Rosenbuschite. Provenance: Langesund, Norvège (Cleve, Kryst. **16**, 382, 1890).

Na_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	Ce_2O_3	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	F
9,93	24,87	1,39	1,00	0,33	31,36	6,85	19,80	0,3	5,83

(34) Wöhlerite. Provenance: Barkevik, Norvège (W. C. Brögger, Z. Kryst. **16**, 360, 1890).

Na_2O	MgO	CaO	MnO	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	ZrO_2	HfO_2
7,50	0,12	26,95	1,00	0,48	1,26	30,12	15,61	0,5

Ce_2O_3	TiO_2	Nb_2O_5	H_2O	F
0,66	0,42	12,85	0,74	2,98

(35) Zirkelite. Provenance: Ceylan (C. T. Prior, Min. Mag. **11**, 180, 1897).

MgO	CaO	Fe_2O_3	Y_2O_3	Ce_2O_3	TiO_2	ZrO_2
0,22	10,79	7,72	0,21	2,52	14,95	51,89

HfO_2	ThO_2	UO_2
1	7,31	1,40

(36) Polymignite. Provenance: Frederiksvärn (W. C. Brögger, Z. Kryst. **16**, 391, 1890).

K_2O	Na_2O	MgO	CaO	MnO	FeO	Fe_2O_3	PbO	Al_2O_3
0,77	0,59	0,16	6,98	1,32	2,08	7,66	0,39	0,19

Y_2O_3, Er_2O_3	Ce_2O_3	La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3	ThO_2	SiO_2
2,26	5,91	5,13	3,92	0,45

TiO_2	ZrO_2	HfO_2	SnO_2	Ta_2O_5	Nb_2O_5	H_2O
18,90	29,11	0,6	0,15	1,35	11,99	0,28

(37) Pyrochlor. Provenance: Alnö, Suède (P. I. Holmquist, Geol. För. Förh. **15**, 588, 1893).

Na_2O	K_2O	CaO	FeO	Ce_2O_3	ZrO_2	HfO_2	ThO_2
3,44	1,41	16,75	4,20	3,99	2,90	tr.	0,41

TiO_2	Nb_2O_5	F	H_2O
3,70	58,83	4,34	0,78

(38) Thortveitite. Provenance: Iveland, Norvège.

ZrO_2.... 2 HfO_2.... 0,5

(39) Thortveitite. Provenance: Befanamo, Madagascar.

ZrO_2.... 1,3 HfO_2.... 1,0

L'échantillon (39), offert au musée minéralogique d'Oslo par le professeur Lacroix de Paris, a été gracieusement mis à notre disposition par MM. Goldschmidt et Schetelig.

Une analyse complète de la thortveitite de Befanamo a été faite par MM. Ch. Boulanger et G. Urbain (C. R. **174**, 1422, 1922) et a donné les valeurs moyennes que voici:

SiO_2	Sc_2O_3	Y, Yb, Lu	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
44,1	41,9	0,5	8,4	3,3	2,0

Cependant dans les thortveitites de provenance norvégienne, on n'avait pas trouvé le moindre indice de la présence du zirconium (comp. J. Schetelig, l. c.). Contrairement à ce résultat, il suit de l'examen des valeurs ci-dessus

que le zirconium [1] et le hafnium existaient dans toutes les thortveitites analysées par nous. Nous avons aussi analysé le thalénite, proche parent du thortveitite, qui d'après l'analyse de Benedicks consiste pratiquement en silicate d'yttrium. Dans un échantillon de ce minéral, provenant de Österby, et qui nous a été offert par M. Benedicks, nous n'avons pu démontrer la présence ni de zirconium ni de hafnium.

Nous avons étudié ensuite la teneur en hafnium d'un certain nombre de zircons constituant une collection que M. Piutti a mis gracieusement à notre disposition. M. Piutti [2] avait déjà déterminé la densité, la radioactivité et la teneur en helium des différents spécimens; cette circonstance donnait à la collection une valeur exceptionnelle. Au tableau ci-après, la troisième colonne contient, en grammes, les quantités de UO_2 dont la radioactivité serait égale à celle d'un gramme de zircon correspondant. La quatrième colonne donne les teneurs relatives en hélium, la teneur maximum y étant représentée par le nombre 1 et la teneur minimum par le nombre 19.

L'examen aux rayons X de la fergusonite et de l'euxé-

[1] M. Schetelig signale que Goldschmidt et Thomassen ont récemment découvert la présence du zirconium dans la thortveitite norvégienne à l'aide de l'analyse des rayons X; l'investigation par la spectroscopie optique effectuée par M. Eberhard a, d'ailleurs, confirmé les résultats obtenus par les deux expérimentateurs. Il est intéressant de noter que des investigateurs éminents, se servant de la spectroscopie optique, n'ont pu dévoiler dans la thortveitite la présence du zirconium, qui y entrait, cependant, en proportions supérieures à 1 p. c. On peut rapprocher ce fait de l'assertion d'Urbain et Dauvillier qui disent que leur préparation ne présentait aucune raie optique de zirconium, et qui conclurent de ce résultat négatif, que la raie considérée par Dauvillier comme $Hf\,L_{\alpha_1}$ ne pourrait être prise pour la raie secondaire $Zr\,K_{\alpha_1}$, ainsi que l'a suggeré Coster. Une communication ulterieure de Dauvillier estime le contenu de hafnium à $^1/_{100}$ p. c.; ce serait donc cent fois moins que la quantité de zirconium échappée aux recherches par la méthode optique.

[2] Rend. della R. Acad. di Napoli, **38**, 1, 1901.

nite, constituées principalement de niobium et de certains éléments appartenant au groupe des terres rares, n'a donné aucun indice de la présence du hafnium. Vingt analyses de fergusonite (DOELTER, Handbuch der Mineralogie, 1918, III, 253) n'avaient décelé le zirconium que dans deux échantillons, à raison de 1 et 2 p. c. respectivement. Sur vingt quatre analyses d'euxénite (ouvrage cité p. 203), trois seulement avaient prouvé la présence de zirconium en proportions de 1,3, 1,8 et 2,8 p. c. Mais le zirconium, contenu, en proportions minimes, dans les mineraux en

TABLEAU 2. Collection des zircons de PIUTTI.

Provenance	Densité	Radio-activité	Teneur en helium	HfO_2
Madagascar	4,748	$11,5 \times 10^{-3}$	5	0,9
Novale	4,695	0,74 »	13	0,9
Lonedo (jaune)	4,657	0,64 »	17	0,7
Lonedo (rouge)	4,653	0,34 »	14	0,7
Tasmannie	4,649	0,51 »	16	— [1]
Renfrew	4,636	1,02 »	7	0,6
Brésil (Minas-Geraes)	4,626	?	?	1,0
Expally (rouge)	4,609	2,68 »	19	0,7
Diego Suarez	4,596	1,94 »	18	0,8
Grœnland	4,578	6,11 »	9	0,8
Miask	4,565	3,16 »	12	1,1
Brevik, Norvège	4,562	3,41 »	11	1,0
Henderson Co.	4,556	44,9 »	3	4,0
Connecticut	4,499	23,5 »	4	1,0
Caldos (Brésil)	4,497	8,3 »	10	1,8
Vésuve	4,416	92,6 »	15	0,7
Eganville (Ontario)	4,414	4,13 »	6	1,2
Expally (vert)	4,219	6,37 »	8	1,1
Beccarite (Ceylan)	4,206	25,5 »	2	2,1
Ceylan	4,048	53,1 »	1	2,7

[1] L'analyse a démontré une teneur en hafnium très considérable, mais n'ayant à notre disposition que des traces du minéral, nous n'avons pas pu répéter l'analyse : D'autres échantillons de Tasmannie contenaient des quantités de hafnium beaucoup moins prononcées.

question, n'est jamais débarrassé de son compagnon, le hafnium; et, en effet, quand on a traité de grandes quantités de fergusonite et de l'euxénite on a extrait du zirconium contenant 3 p. c. de hafnium. Les préparations utilisées nous avaient été offertes par M. Auer von Welsbach.

3. La constitution des minéraux et le rapport $\frac{Hf}{Zr}$.

Le tableau ci-après donne les valeurs du rapport $\frac{Hf}{Zr}$ qui correspondent aux divers minéraux de zirconium. On peut, selon V. M. Goldschmidt, classifier ces minéraux en deux groupes de genèse différente; l'une est caractérisée par les pegmatites alcalines contenant les feltspatoïdes, l'autre est caractérisée par les pegmatites acides contenant le quartz.

Minéraux d'origine népheline syénitique (Produits de cristallisations résiduelles alcalines)	$\frac{HfO_2}{ZrO_2}$	Minéraux d'origine granitique (Produits de cristallisations résiduelles siliciques)	$\frac{HfO_2}{ZrO_2}$
Favas	0,007	Naègite	0,07
Catapleite	0,01	Malacon	0,07
Eudialite	0,01	Alvite	0,1
Elpidite	0,01	Cyrtolite	0,4
Baddeleyite	0,012	Thortveitite	0,5
Rosenbuschite	0,015		
Eucolite	0,02		
Polymignite	0,02		
Wöhlerite	0,03		
Zircon	0,015	Zircon	0,04

On voit que dans les zircons formés par cristallisation résiduelle alcaline, le rapport $\frac{HfO_2}{ZrO_2}$ est, en moyenne, de 0,015 et notablemeut inférieur à celui (0,04) que donnent les zircons résultant d'une cristallisation silicique rési-

duelle du magma, à caractère granitique. Les minéraux de zirconium, qui sont d'origine granitique, étant bien plus abondants[1] que les autres, la valeur moyenne du rapport $\frac{HfO_2}{ZrO_2}$ doit être voisine de 0,03. Dans la matière mi-gazeuse, mi-liquide dont était primitivement composée la terre, le rapport $\frac{Hf}{Zr}$ doit avoir été constant; on peut l'affirmer en se basant sur les propriétés de certains éléments »mélangés«; c'est ainsi que l'élément »mélangé«, le chlore contient toujours la même proportion de Cl^{35} et de Cl^{37}, quelle que soit la source dont il a été extrait. Cette circonstance ne peut être expliquée autrement que par l'existence d'un mélange homogène des deux chlores dans la matière gazéoliquide primitive, le rapport $Cl^{35} : Cl^{37}$ conservant une même valeur, nullement affectée par les nombreuses modifications géochimiques par lesquelles a passé l'écorce terrestre durant et après la période de solidification.

Étant donné que le zirconium et le hafnium se prêtent à la séparation chimique, il y a lieu d'admettre que les perturbations géochimiques successives ont modifié la valeur primitive du rapport $\frac{Hf}{Zr}$. La grande similitude des propriétés chimiques de ces corps empêcha cependant la variation du rapport d'atteindre l'importance des variations, qu'ont subies les rapports respectifs caractérisant les couples tungstène-molybdène, tantale-niobium, yttrium-groupe des terres rares, ni, probablement l'importance de celles observées dans le cas de tout autre couple d'éléments. L'altération du rapport, à la suite de la formation de minéraux par cristallisation résiduelle alcaline, fut en faveur du zirconium. Par conséquence, dans des cristallisations

[1] D'après une estimation de M. Goldschmidt 80 p. c. du zirconium qui se trouve dans l'écorce de la terre se trouvent dans des cristallisations résiduelles siliciques.

résiduelles siliciques, il resulte pour le rapport $\frac{Hf}{Zr}$ une valeur accrue. C'est dans l'alvite, la cyrtolite et la thortveitite, minéraux appartenant tous au type »thortveitite« [1], que l'on rencontre les valeurs les plus fortes du rapport en question; celui-ci est particulièrement élevé dans le minéral cité en dernier lieu et dont le principal constituant métallique est le scandium, élément très parcimonieusement distribué en général. L'existence de ce minéral, unique en son genre, met en évidence des conditions bien particulières qui ont régné lors de sa formation aux points de vue de durée de cristallisation, température, pression, présence d'autres éléments etc. A côté de la concentration extraordinaire du scandium, d'autres concentrations eurent lieu: celle de l'ytterbium et du cassiopeium [2], relativement au yttrium et celle du hafnium relativement au zirconium, les cinq derniers éléments mentionnés jouant cependant le rôle de constituants secondaires.

Goldschmidt [3] a fait observer récemment que la répartition des éléments du groupe des terres rares que l'on constate dans les minéraux, par suite des cristallisations fractionnées subies par le magma liquide est en tous points comparable aux résultats des cristallisations fractionnées et des précipitations que l'on effectue dans les laboratoires quand on cherche à séparer ces éléments. Cette façon de voir, serait corroborée, selon les mêmes auteurs, par la circonstance que seuls les termes finaux, lanthane-cerium d'une part, ytterbium-cassiopeium d'autre part se trouvent

[1] D'après le système de nomenclature proposé par Goldschmidt et Thomassen (Kristiania, Videnskapsselskapets Skrifter I, 44, 1924).

[2] Le rapport $\frac{Yb}{Cp} = 2$ à été déterminé en accord avec le résultat obtenu par Goldschmidt et Thomassen.

[3] l. c. Kristiania. Videnskapsselskapets Skrifter. I. Mat.-Naturv. Kl. 1924. N⁰ 5.

dans certains minéraux en état de concentration suffisante pour être considérés comme *prédominants.*

Or, l'étude de la relation qui existe entre les variations du rapport $\frac{Hf}{Zr}$ caractérisant les minéraux et leur mode de formation géochimique, confirme entièrement les idées de GOLDSCHMIDT. On aura l'occasion de voir, au chapitre VI, combien il a été difficile de séparer le hafnium du zirconium, mais il convient de remarquer dès maintenant que dans la plupart des séparations par voie de cristallisation fractionnée ou de précipitation, on trouve une grande concentration de hafnium dans les dernières fractions, exactement comme cela a lieu dans le cas de phénomènes géochimiques.

Il arrive souvent que des minéraux à rapport $\frac{Hf}{Zr}$ élevé sont bien plus radioactifs que les zircons et silicozirconates, moins riches en hafnium.

On sait, surtout grâce aux mesures effectuées par STRUTT [1] et par PIUTTI [2], que tous les zircons présentent des propriétés radioactives, dues à la présence de quantités minimes d'uranium et de thorium. Les données ci-dessous expriment les activités relatives établies par STRUTT dans les zircons. Les mesures portant sur la radioactivité pourront donc rendre des services dans la recherche de zircons à taux élevé de hafnium.

Cyrtolite	8,98
Alvite	1,81
Malacon	1,40
Zircon (Virginie)	0,52
Zircon (Caroline du Nord)	0,30

[1] Proc. Roy. Soc. London, **77**, 472, 1906; **78**, 152, 1907.
[2] Rend. della R. Acad. di Napoli **38**, 1, 1909.

Dautre part, nous avons trouvé, dans des mineraux analogues, les activités relatives suivantes:

Cyrtolite (Rockport)	3,8
Alvite (Risör)	3,6
Alvite (Kragerö)	1,2
Zircon (Norvège)	0,16

La comparaison de ces deux séries avec le rapport $\frac{Hf}{Zr}$ (voir p. 19) met en évidence le parallélisme auquel il vient d'être fait allusion. Les sels de hafnium étant inactifs, il faut interprêter le parallélisme comme expression d'une règle géochimique: Les éléménts uranium et thorium se concentrent dans les fractions acides du magma et c'est dans les mêmes fractions qu'une concentration du hafnium relativement au zirconium a lieu. [1]

[1] Des considérations analogues expliquent le fait récemment signalé par Ed. et G. Urbain (C. R. **178**, 265, 1924), à savoir que dans certains cas une valeur élevée du rapport $\frac{Hf}{Zr}$ correspond à une teneur plus forte en yttrium ou en certains éléments du groupe de terres rares dans le minéral étudié. Les déterminations, effectuées par Urbain, du poids atomique du zirconium extrait de divers minéraux, permettent de conclure que ces preuves de zirconium avaient une teneur en hafnium atteignant, dans certains cas quelques p. c. Peu de temps après la découverte du hafnium, Goldschmidt et Thomassen (l. c.) ont constaté que l'alvite et le malacon constituaient des sources particulièrement riches en hafnium, et firent remarquer à ce propos que les minéraux, qui ont subi ce que l'on pourrait appeler »metamorphose métamique«, sont souvent caractérisés par la présence de terres rares en proportions élevées.

La radioactivité dont fait preuve le minéral et également sa teneur en yttrine ne donnent cependant que de très vagues indications quant à la valeur du rapport $\frac{Hf}{Zr}$. C'est ainsi que dans la thortveitite du Madagascar, laquelle, selon Bulanger et Urbain (l. c.), ne contient que fort peu d'yttrine, nous avons trouvé la valeur la plus élevée du dit rapport; enfin dans le cas de l'alvite, l'accroissement de radioactivité n'est pas toujours accompagné d'une augmentation de la teneur en hafnium.

4. Teneur en hafnium de l'écorce terrestre.

Clark et Washington évaluent à environ 0,028 p. c. la teneur de l'écorce terrestre en zirconium ce qui conduit à admettre pour le hafnium, une teneur de 0,0009 p. c., le zirconium étant supposé de contenir, en moyenne, 3 p. c. de hafnium. La teneur actuelle de l'écorce terrestre en hafnium est, probablement, d'environ $^1/_{100\,000}$. D'après les calculs de H. S. Washington, les 99,35 p. c. des roches éruptives seraient formés des constituants principaux SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, H_2O, TiO_2 et P_2O_5, les constituants secondaires étant distribués comme suit:

0,01—0,1 p. c.

Mn, F, Cl, S, Ba, Cr, **Zr**, C, V, Ni, Sr.

0,001—0,01 p. c.

Li, Cu, **Hf**, Ce, Co, B, Be.

0,0001—0,001 p. c.

Th, U, Zn, Pb, As.

0,00001—0,0001 p. c.

Cd, Sn, Hg, Sb, Mo.

0.0000001—0,00001 p. c.

Ag, Bi.

0,0000001—0,000001 p. c.

Au.

00000000001—0000000001 p. c.

Dans ce tableau, nous avons introduit le hafnium d'après les conclusions ci-dessus. Les nombres que l'on vient de lire représentent l'abondance relative de divers éléments que l'on rencontre dans la couche supérieure de la fusion des silicates solidifiés; on ne peut, en effet, analyser que les roches et les minéraux de cette couche. Il y a lieu de supposer que la teneur moyenne en zirco-

Tableau 3.

Mélange primitif		
Vanadium	0,01	p. c.
Fer	50	»
Nickel	3,4	»
Cuivre	1	»
Zirconium	0,003	»
Hafnium	0,0001	»

A

Fer fondu		
V	0,0	p. c.
Fe	90	»
Ni	8	»
Cu	0,02	»
Zr	0,0	»
Hf	0,0	»

B

Sulfures fondus		
V	0,0	p. c.
Fe	60	»
Ni	1,4	»
Cu	2,4	»
Zr	0,0	»
Hf	0,0	»

C

Silicates fondus		
V	0,03	p. c.
Fe	7	»
Ni	0,05	»
Cu	0,01	»
Zr	0,005	»
Hf	0,0002	»

Ségrégation de sulfures dans des silicates fondus		
V	0,0	p. c.
Fe	60	»
Ni	2	»
Cu	2	»
Zr	0,0	»
Hf	0,0	»

Premières fractions cristallines des silicates fondus		
V	0,1	p. c.
Fe	20	»
Ni	0,15	»
Cu	0,0	»
Zr	0,005	»
Hf	0,0002	»

Fractions cristallines principales des silicates fondus		
V	0,01	p. c.
Fe	4	»
Ni	0,01	»
Cu	0,0	»
Zr	0,005	»
Hf	0,0002	»

Fractions cristallines résiduelles des silicates fondus		
V	0,0	p. c.
Fe	1	»
Ni	0,0	»
Cu	0,00	»
Zr	0,1	»
Hf	0,003	»

nium, correspondant à la totalité de cette phase de formation, est bien en dessous de 0,028 p. c., l'élément en question se trouvant fortement concentré dans la couche supérieure (périphérique) de la phase des silicates. On trouve une répartition analogue pour d'autres éléments lithophiles de cristallisation résiduelle, tels que le thorium, l'uranium, le niobium etc. Quant à la teneur moyenne en zirconium, ou en hafnium, de l'ensemble des matières constituant le globe terrestre, elle est bien moindre encore, puisque ces éléments, lithophiles par excellence, ne se trouvent réellement que dans la nappe des silicates.

M. V. Goldschmidt[1] calcule d'une façon ingénieuse la distribution des éléments parmi les trois phases qu'il distingue dans la formation de la terre et qui correspondent respectivement au metal fondu, aux sulfures fondus et aux silicates fondus, dans les opérations metallurgiques. L'estimation qu'il fait de la distribution probable du vanadium, du fer, du nickel, du cuivre et du zirconium durant ces trois étapes successives, peut servir à nous donner une idée de la distribution du hafnium. Nous avons emprunté à l'ouvrage de M. Goldschmidt le tableau suivant, en y ajoutant les valeurs correspondant au hafnium, que nous avons déduites en nous basant sur l'estimation ci-dessus mentionnée.

En dehors du zirconium et du hafnium, on ne saurait guère rencontrer dans la nature deux éléments, dont on puisse déterminer le rapport des teneurs avec autant de facilité et de certitude; cela tient, manifestement, à l'étroite affinité de nos deux éléments.

[1] V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I et II. Kristiania 1923 et 1924.

5. Absence du hafnium dans les minéraux de thorium.

Avant d'aborder la discussion des preuves que la chimie apporte en faveur de la similitude extraordinaire du zirconium et du hafnium, nous ferons remarquer que la valeur de ces preuves est encore accrue du fait qu'il ne nous a pas été possible de démontrer la présence du hafnium dans aucun des mineraux de thorium — bien que ce dernier soit, comme on sait, l'homologue supérieur du hafnium. Ni la thorite, ni la thorianite, ni l'orangite ne contiennent du hafnium.

(1) Thorianite. Provenance: Ceylon (Dunstan et Jones, Proc. Roy. Soc. **77**, 547, 1906).

CaO	PbO	Fe_2O_3	Ce_2O_3	ThO_2	U_3O_8	HfO_2	H_2O
0,91	2,54	0,87	1,47	78,98	13,40	0	1,28

(2) Orangite. Provenance: Norvège (Schilling, Z. angew. Chem., **15**, 921, 1902).

Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	ThO_2	U_2O_3	HfO_2	H_2O
0,36	0,41	1,13	0,82	1,20	17,59	69,98	1,08	0	6,95

(3) Thorite. Provenance: Norvège.

HfO_2 . . . . . · 0

De plus, il a été reconnu que des minéraux de titanium, tels que la rutile et l'ilmenite, sont dépourvus de hafnium.

Tout récemment, Goldschmidt et Thomassen[1] ont effectué sur un grand nombre de minéraux contenant des éléments du groupe des terres rares, des expériences aux rayons X, en vue de déterminer la teneur relative de ces éléments; chaque fois où le zirconium était absent, leurs tentatives de démontrer la présence du hafnium échouaient.[2]

[1] V. M. Goldschmidt et L. Thomassen, Videnskapsselskapets Skrifter I, Mat.-Naturvid. Kl. 1924, n° 5, p. 20.

[2] Il est probable qu'à l'aide de l'analyse aux rayons X, on parviendrait à trouver des parcelles de zirconium dans la plupart des dits éléments, ce qui n'infirmerait pas les conclusions ci-dessus.

La 4e rangée verticale du tableau des éléments n'est pas la seule à offrir des exemples pour la règle que la similitude entre des termes correspondants des 4e et 5e rangées horizontales est plus marquée que celle des termes correspondants des 5o et 6e périodes. C'est ainsi, qu'au point de vue des propriétés, il existe entre l'élément U et l'élément W une différence bien plus considérable que celle existant entre l'élément W et l'élément Mo. Les propriétés du protactinium sont trop peu connues pour pouvoir fournir un argument décisif dans la question qui nous occupe, mais il est probable que celles du tantale sont bien plus étroitement liées à celles du niobium que ne le sont entre elles les propriétés du protactinium et celles du tantale. Des considérations analogues s'appliquent aux termes correspondant de la 3e colonne verticale du système périodique.

Quant au vanadium, l'homologue inférieur du niobium, on sait qu'au point de vue de ses propriétés chimiques, il diffère beaucoup du niobium et, qu'en géneral, il est tout aussi rare de le trouver associé au niobium que de trouver le titane accompagné du zirconium. Parmi les 49 analyses de minéraux de vanadium, citées dans le Doelters Handbuch, pas une n'établit la présence du niobium. Sur 211 analyses de minéraux de titane, 10 seulement démontrent l'existence du zirconium, à des taux compris entre 0,18 et 5 p. c. [1]

[1] Goldschmidt est arrivé, dernièrement, à une conclusion identique (Geochemische Verteilungsgesetze II. 1924).

CHAPITRE III.

Propriétés du hafnium.

1. Poids atomique.

Peu de mois après la découverte du hafnium, l'auteur entreprit la détermination du poids atomique par le procédé des sulphates [1]. Tenant compte de la présence dans la préparation de 5 à 6 p. c. de zirconium, il obtint pour le poids atomique du hafnium une valeur comprise entre 178,4 à 180,2. Ce n'est, certes, là qu'une valeur approchée: en réalité la méthode n'est pas susceptible de fournir des valeurs précises (voir p. 138).

Hassel et Mark [2], calculèrent, de leur côté, le poids atomique du hafnium, lorsqu'ils eurent à examiner la structure cristalline des composés $(NH_4)_3ZrF_7$ et $(NH_4)_3HfF_7$; ils ont pu déduire le poids atomique du hafnium connaissant le poids moleculaire de $(NH_4)_3ZrF_7$, les densités des composés et la différence entre les volumes moleculaires; ceux-ci ont été évalués d'après les angles de réflexion aux rayons X. Ils ont ainsi trouvé $179 \pm 5{,}4$.

M. Hönigscmid avait l'obligeance d'entreprendre des déterminations du poids atomique et il utilisa des préparations que nous avions obtenues par cristallisation du fluorure double d'ammonium et débarrasées des impuretés, autres que le zirconium, en les convertissant en oxychlorure et en les soumettant à une cristallisation répétée; après quoi, le

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 1503, 1923.

[2] Zs. für Phys. **27**, 89, 1924.

composé avait été converti en sulfate et purifié par hydrolyse (voir p. 110). L'oxyde de hafnium, mis à la disposition pour les deux dernières déterminations du poids atomique, ne contenait que 0,57 p. c. resp. 0,16 ZrO_2 impureté. L'oxyde fut converti en bromure par M. Hönigschmid et le rapport $\frac{HfBr_4}{4\,Ag}$ fut évalué. On trouva pour le poids atomique pour la première des deux preuves mentionnées les valeurs 177,79 et 177,80, pour la dernière 178,32 et 178,33. Ces nombres doivent être augmentés, parce qu'un contenu de 1 p. c. de ZrO_2 rabaisse le poids atomique apparent du hafnium de 1,4 unités. Tenant compte du contenu de zirconium, le poids atomique du hafnium correspond à 178,64 resp. 178,57. Le poids atomique du hafnium serait donc de **178,6**.

2. Volume moléculaire de l'oxyde et du fluorure double.

Le pycnomètre ayant donné respectivement 5,73 et 9,68 pour les densités $d_{20}°$ de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de hafnium (voir p. 87), on arrive à 21,50 et 21,76 pour les volumes moléculaires des oxydes correspondants, si l'on prend 91,2 et 178,6 comme poids atomique des deux éléments.

MM. Hassel et Mark[1] ont déterminé la structure cristalline de $(NH_4)_3ZrF_7$ et de $(NH_4)_3HfF_7$ en se servant de la méthode des rayons X. Ils ont trouvé pour les cubes élémentaires des heptafluorures les valeurs suivantes:

$(NH_4)_3ZrF_7$ ...... 818,2 Å^3

$(NH_4)_3Hf \cdot F_7$ .... 830,6 Å^3.

Un cube élémentaire renfermant quatre molécules, les volumes moléculaires des deux corps sont respectivement 123,9 et 125,7; la différence est ainsi de 1,5 p. c.

[1] Zs. für Phys. **27**, 89, 1924.

3. Solubilité des fluorures doubles.

A. Solubilité des fluorures doubles d'ammonium-zirconium et d'ammonium-hafnium.

C'est Marignac [1] qui fût le premier à préparer les composés $(NH_4)_2ZrF_6$ et $(NH_4)_3ZrF_7$ et à décrire leurs propriétés au point de vue cristallographique. Selon lui, ni l'un ni l'autre de ces composés ne perdent de leur poids quand on les chauffe à 100°. Gossner [2] a étudié, de son côté, les propriétés du premier composé et distingue une variété β, obtenue par évaporation à siccité de la solution, en dehors de la variété γ, étudiée par Marignac.

Préparation des composés.

Celui des composés considérés qui contient deux molécules de fluorure d'ammonium et que nous allons désigner sous le nom d'»hexafluorure«, a été obtenu par dissolution des oxydes de zirconium et de hafnium, dans de l'acide fluorhydrique; l'excès de l'acide fut éliminé en chauffant et on ajouta une quantité calculée de fluorure d'ammonium. Il importe, en effet, de ne pas en ajouter trop, afin d'éviter la formation du composé à trois molécules de fluorure d'ammonium, c'est à dire de »l'heptafluorure«. On distingue sans peine les deux composés, l'hexafluorure cristallisant en aiguilles prismatiques, alors que l'heptafluorure cristallise en octaèdres, mais il est très malaisé de détecter au microscope la présence, dans chacun de ces deux composés, de quantités minimes de l'autre composé. Nous avons donc été conduits à vérifier chaque fois la pureté des composés, en déterminant leur teneur en ammoniaque et en pesant l'oxyde. On obtenait ce dernier en transformant le com-

1 loc. cit.

2 Zs. für Kristallographie **38**, 149, 1903.

posé en sulfate et en le soumettant à la calcination. Parfois, nous avons dû déterminer aussi la quantité de fluor présent, en le précipitant sous forme de CaF_2. Il fallait, en pareil cas, détruire d'abord le fluorure d'ammonium pour empêcher la formation d'un fluorzirconate insoluble de calcium. Nous avons donc précipité la solution du fluorure d'ammonium par de l'ammoniaque, redissout le précipité dans de l'acide nitrique et repris la précipitation; le zirconium (ou le hafnium) ayant été éliminé, on pouvait ajouter aux liqueurs filtrées réunies du $CaCl_2$ et peser le CaF_2 précipité.

On a trouvé ainsi que l'héxafluorure préparé contenait 14,10 p. c. d'ammoniac, alors que d'après la formule, il aurait dû en contenir 14,13 p. c. Pour l'héptafluorure, les quantités d'ammoniaque trouvées resp. calculées sont de 18,39 et 18,37.

La quantité de fluor trouvée était 46,8 p. c.; la valeur théorique serait 47,8 p. c.

Détermination de la solubilité.

Pour évaluer la solubilité du composé, on l'agita pendant plusieurs heures dans un flacon d'ébonite contenant de l'eau, dans un thermostat dont la température était constante à 0,01° près. A des températures plus élevées, on se servait d'un bain d'huile, la constance de température n'étant maintenue qu'à 0,1° près. La solubilité à 0° était déterminée d'une façon analogue, mais on agita pendant plusieurs jours dans un thermostat, contenant de la glace fondante, une solution que l'on avait saturée préalablement, à la température du laboratoire. Les tableaux 4 à 11 et les figures 5 à 7 contiennent les resultats obtenus.

Tableau 4.

Solubilité dans l'eau de $(NH_4)_2ZrF_6$.

Températures	Molécules de NH_3 par litre	Molécules de Zr par litre	Densité de la solution
0°	1,226	0,611	—
20°	2,115	1,050	1,154
45°	3,680	1,842	—
90°	5,93	2,96	—

Des déterminations analogues aux précédentes furent effectuées sur le composé correspondant du hafnium; ce composé contenant une faible proportion (3 p. c.) de zirconium, les valeurs obtenues devaient être corrigées, en vue d'être rapportées à la solubilité du composé pur de hafnium.

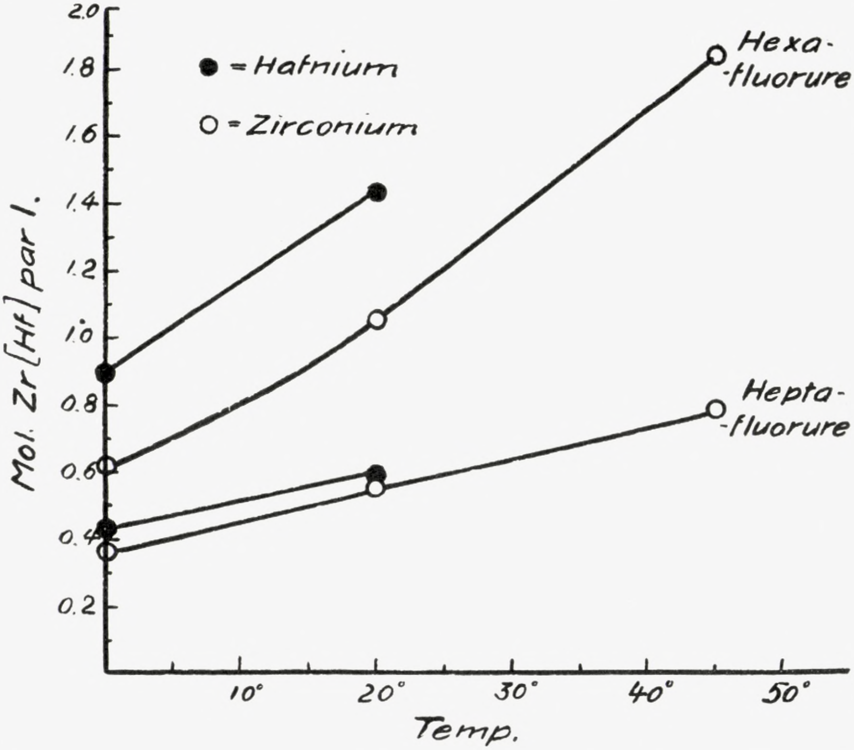


Fig. 5.

Tableau 5.

Solubilité dans l'eau de $(NH_4)_2HfF_6$.

Temperatures	Molécules de NH_3 par litre	Molécules de Hf par litre
0°	1,807	0,890
20°	2,832	1,425

Tableau 6.

Solubilité dans l'eau de $(NH_4)_3ZrF_7$.

Température	Molécules de NH_3 par litre	Molécules de Zr par litre	Densité de la solution
0°	1,090	0,360	—
20°	1,655	0,551	1,086
45°	2,357	0,788	—

Tableau 7.

Solubilité dans l'eau de $(NH_4)_3HfF_7$.

Température	Molécules de NH_3 par litre	Molécules de Hf par litre
0°	1,230	0,425
20°	1,756	0,588

Tableau 8.

Solubilité de $(NH_4)_3ZrF_7$ dans des solutions de NH_4F à 20°.

Mol. de NH_4F par litre	Mol. de NH_3 fixées au Zr, par litre	Mol. de Zr par litre	Résidu cristallin
0,002	1,655	0,551	$(NH_4)_3ZrF_7$
0,462	1,125	0,375	»
0,966	0,726	0,242	»
1,941	0,292	0,0972	»
4,872	0,0678	0,0226	»
9,721	0,0515	0,01716	»

Tableau 9.

Solubilité de $(NH_4)_3HfF_7$ dans des solutions de NH_4F à 20°.

Molecule de NH_4F par litre		Molecule de Hf par litre	
0	0,992	0,588	0,261
1,971	5,01	0,1080	0,0258

Après avoir agité un mélange composé de 15 cm^3 d'eau à 20°, de 12 gr de $(NH_4)_2ZrF_6$ et de 5 gr $(NH_4)_3ZrF_7$ à 20°, on a trouvé dans le résidu cristallin les deux composés (voir a) tableau 10). Avec un mélange composé de 7 gr d'hexafluorure et de 20 cm^2 d'une solution normale 0,6, de NH_4F, on obtint, en résidu, uniquement de l'heptafluorure (voir b) tableau 10). On a constaté cela en déterminant la teneur de la solution en zirconium et en ammoniac, ainsi que la quantité d'ammoniac présente dans le résidu cristallin. Si l'on avait dans le premier cas (a) tout le zirconium sous forme d'heptafluorure, on aurait nécessairement trouvé, dans la solution, 3 moléc. d'ammoniac pour 1 moléc. de zirconium; la circonstance que le rapport entre les nombres de molécules n'est que de 2,149, fait supposer qu'il n'y avait que 1,1488 moléc. de zirconium faisant partie de l'heptafluorure, et que le zirconium restant se présentait sous la forme d'hexafluorure.

Tableau 10.

Solubilité dans l'eau des mélanges de $(NH_4)_2ZrF_6$ et de $(NH_3)_3ZrF_7$ à 20°.

	Mol. de NH_3 par litre (valeurs mesurées)	Mol. de Zr par litre (valeurs mesurées)	Mol. de $(NH_4)_3ZrF_7$ (valeurs calculées)	Mol. de $(NH_4)_2ZrF_6$ (valeurs calculées)	Résidu cristallin
a)	2,383	1,109	0,165	0,944	$(NH_4)_2ZrF_6$ $(NH_4)_3ZrF_7$
b)	1,831	0,733	0,365	0,368	$(NH_4)_3ZrF_7$

A la figure 7 on a représenté pour une température de 20° les concentrations simultanées de hexafluorure et de heptafluorure, les premières étant portées en ordinates, les secondes en abscisses. On constate que la quantité totale de zirconium dissout présente un maximum, correspondant à une concentration de 0,944 mol. d'hexafluorure et de

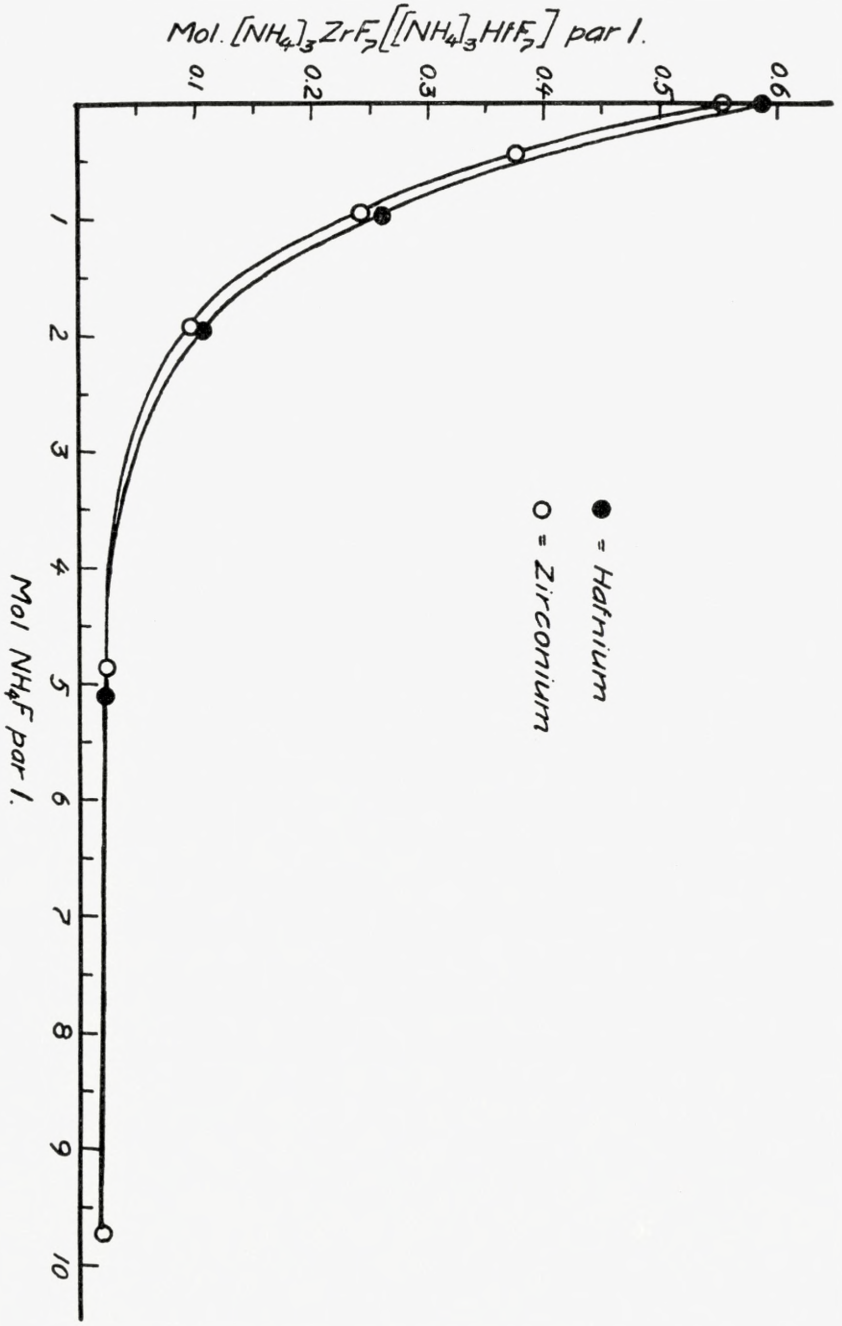

Mol. [NH4]3ZrF7 [[NH4]3HfF7] par l.
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Mol NH4F par l.
● = Hafnium
○ = Zirconium

Fig. 6

0,165 mol. d'heptafluorure par litre. La quantité totale de zirconium présente est ainsi de 1,109 mol. par litre; la solubilité de l'hexafluorure pur est seulement de 1,050 mol. par litre et celle de l'heptafluorure, de 0,551 mol. par litre. On voit sur la même figure une seconde courbe qui montre que les conditions sont tout à fait analogues pour le hafnium. La quantité maximum de hafnium dissous se trouve dans une solution contenant 1,439 mol. de hafnium par litre, sous la forme de 1,279 mol. hexafluorure et 0,160 mol. heptafluorure; la solubilité des sels purs est seulement de 1,425 mol. par litre pour le hexafluorure et de 0,588 pour le heptafluorure.

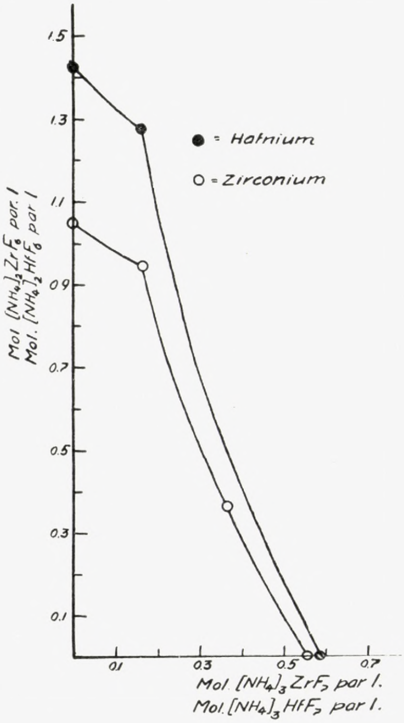


Fig. 7.

Tableau 11.

Solubilité dans l'eau de mélanges de $(NH_4)_2HfF_6$ et de $(NH_4)_3HfF_7$, à 20°.

Mol. de NH_3 par litre (valeurs mesurées)	Mol. de Hf par litre (valeurs mesurées)	Mol. de $(NH_4)_3HfF_7$ (valeurs calculées)	Mol. de $(NH_4)_2HfF_6$ (valeurs calculées)	Résidu cristallin
3,038	1,439	0,160	1,279	$(NH_4)_2HfF_6$ $(NH_4)_3HfF_7$

B. Solubilité des fluorures doubles de potassium-zirconium et de potassium-hafnium.

On a trouvé que la solubilité du K_2ZrF_6 dans une solution normale $^1/_8$ d'acide fluorhydrique à 20°, est de de 0,0655 mol. par litre; cette valeur est en parfait accord avec celle obtenue par MARIGNAC [1] pour la solubilité dans de l'eau contenant une petite quantité d'acide fluorhydrique; elle est également en accord avec les résultats des recherches de MISSENDEN [2]. Quant à la solubilité du K_2HfF_6, nous avons trouvé qu'elle différait de la solubilité du composé du zirconium d'une façon point négligeable; un litre de solution normale $^1/_8$ d'acide fluorhydriqne dissolve 0,1008 mol. du composé de hafnium à la température de 20°.

La solubilité s'accroît considérablement dans les deux cas avec la concentration de l'acide, ainsi que le montre le tableau ci-après:

Solubilité, à 20°, de	K_2ZrF_6 et	K_2HfF_6
	Mol. par litre	Mol. par litre
Solution normale $^1/_8$ d'acide fluorhydrique	0,0655	0,1008
Solution normale 5,89 d'acide fluorhydrique	0,1297	0,1942

4. Solubilité des oxychlorures.

A. Solubilité de l'oxychlorure de zirconium.

Une remarque de MARDEN et RICH [3], attirant l'attention sur le fait qu'un litre d'acide chlorhydrique concentré dis-

[1] Ann. Chim. Phys. **60**, 257, 1860.
[2] Chem. News **124**, 327, 1922.
[3] Bull. Bureau of Mines No. 186. Washington 1923.

sout 10 gr. d'oxychlorure à 15°, constituait l'unique document au sujet de la solubilité de l'oxychlorure de zirconium. Nous avons dû, par conséquent, déterminer la solubilité de ce composé dans des solutions d'acide chlorhydrique dont on varia la concentration entre 0,2 et 12 molécules par litre. Nous avons employé, pour cette recherche, de l'oxyde de zirconium soigneusement purifié et ne contenant que 0,4 p. c. d'oxyde de hafnium. L'oxyde fut converti en $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ et chauffé dans un courant de chlorure d'hydrogène de façon à donner du $ZrOCl_2 \cdot 3H_2O$. On s'est servi d'un thermostat, dont l'invariabilité était de l'ordre de 0,01°; la détermination de la solubilité eut lieu pour la température de 20°, on a évaporé à siccité 20 cm^3 du liquide saturé; le résidu fut traité par de l'acide sulfurique et calciné jusqu'à ce qu'il était transformé en oxyde; en pesant ce dernier on a pu déterminer la quantité d'oxychlorure de zirconium que la solution saturée avait renfermée. On évalua la concentration de l'acide chlorhydrique en déterminant, d'abord, d'après la méthode Volhard, la totalité du chlorure contenu dans la solution saturée et en retranchant la quantité de chlorure présente sous forme d'oxychlorure. On analysa, enfin, les cristaux et l'on trouva qu'ils contenaient 8 molécules d'eau, tant que la concentration de l'acide ne dépassait pas 10 molécules par litre. C'est ainsi que fut obtenu le tableau 12, dont la premiére colonne donne la concentration de l'acide chlorhydrique, la deuxième la quantité de ZrO_2 par litre, la troisième, — la solubilité moléculaire calculée. Les résultats sont réunis, sous forme de diagramme à la fig. 5.

Tableau 12.

Solubilité de l'oxychlorure de zirconium.

HCl normal	Nombre de grammes de ZrO_2, par litre de solution	Nombre de molécules d'oxychlorure par litre de solution
0,20	358,1	2,91
1,47	264,5	2,14
3,72	102,2	0,832
4,97	40,5	0,329
5,81	19,35	0,157
6,35	12,78	0,1037
8,72	6,74	0,547
10,14	12,17	0,0988
10,94	25,3	0,205
11,61	41,1	0,334

On se rend compte que la solubilité décroît, d'abord rapidement, ensuite lentement, à mesure que la concentra-

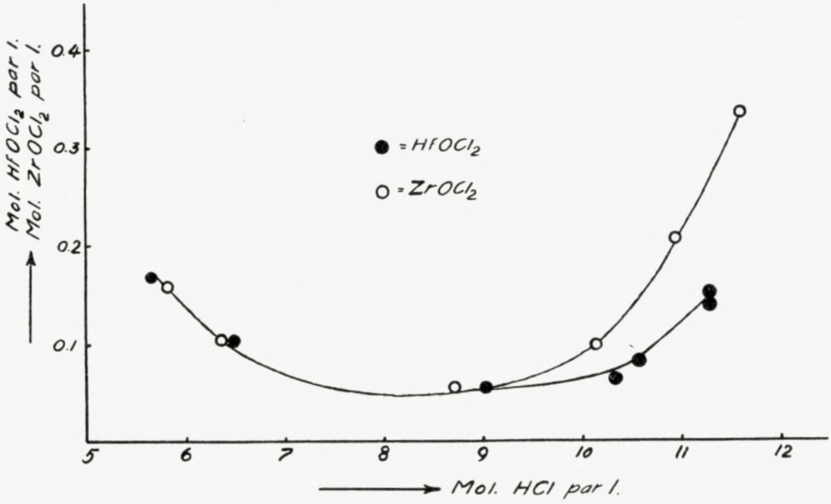


Fig. 8.

tion de l'acide s'saccentue; mais aussitôt que la concentration de l'acide chlorhydrique a atteint 9 molécules au

litre, la solubilité se met à s'accroître quand l'acide se concentre. Ce phénomène, qui a été souvent observé, est probablement dû à la formation de composés complexes, tels que H_2ZrOCl_4. C'est ainsi que dans le cas du chlorure de plomb, l'augmentation de solubilité qui accompagne, comme on sait, l'accroissement de concentration de l'acide, doit être attribuée à la formation d'autres complexes de plomb.

B. Solubilité de l'oxychlorure de hafnium.

L'oxychlorure de hafnium, qui nous a servi aux mesures, avait été soigneusement purifié; il contenait, cependant, 5 p. c. de ZrO_2, ainsi que l'indique le poids spécifique de l'oxyde de hafnium utilisé (9,47). Les mesures ont été conduites d'une façon strictement identique à celle adoptée pour le composé de zirconium. Nous avons admis que les cristaux avaient une composition analogue à ceux du zirconium. Nous avons également renoncé aux mesures de solubilité en acide dilué, car nous avons eu l'impression que des mesures de ce genre étaient de peu d'intérêt dans la question de la séparation du zirconium et du hafnium. Le tableau 5 et la figure 13 résument les résultats de nos mesures et prouvent que dans une solution normale 6—9 d'acide chlorhydrique, la solubilité moléculaire du sel de hafnium est, pratiquement, la même que celle du composé de zirconium; mais à mesure que la concentration de l'acide augmente, la solubilité de l'oxychlorure du hafnium croît moins que celle de l'oxychlorure du zirconium.[1]

[1] Dans de l'acide chlorhydrique encore plus concentré, la solubilité du hafnium devient encore moindre; par exemple dans de l'acide chlorhydrique n. 11,40, la solubilité était: 0,0619. L'étude de cette particularité n'est pas encore terminée.

Tableau 13.

Solubilité de l'oxychlorure de hafnium.

HCl normal	Densité de la solution saturée	Nombre de molécules d'oxychlorure par litre de solution
5,64	—	0,167
6,48	1,127	0,1030
9,02	1,154	0,0530
10,33	—	0,0668
10,56	1,180	0,0801
11,28	—	0,1509

5. Susceptibilité magnétique de l'oxyde.

Le Professeur Stefan Meyer, de Vienne, a eu l'obligeance de mesurer la susceptibilité magnétique de l'oxyde de hafnium que nous avions préparé ainsi que celle de l'oxyde de zirconium; il a trouvé les valeurs suivantes pour les susceptibilités rapportées au gramme (χ):

ZrO_2	HfO_2
$-0{,}112 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}110 \cdot 10^{-6}$

la valeur de χ pour le mercure étant $-0{,}151 \cdot 10^{-6}$. On voit que les deux oxydes sont diamagnétiques.

6. Indice de réfraction.

M. O. Bøggild a bien voulu entreprendre la mesure des indices des composés K_2HfF_6, $(NH_4)_3HfF_7$ et $HfOCl_2 + 8H_2O$ et des composés du zirconium correspondants; M. V.-M. Goldschmidt a fait de même pour les composés K_3ZrF_7 et K_3HfF_7. Voici les résultats de ces diverses mesures.

	n	Δn	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	$\Delta\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}\right)$
a) $(NH_4)_3 ZrF_7$ en octaèdres isometriques	1,433		0,1181	
$(NH_4)_3 HfF_7$ en octaèdres isometriques	1,426	0,007	0,1164	0,0017
b) K_3ZrF_7 en octaèdres isomet.	1,408	0,005	—	—
K_3HfF_7 » »	1,403		—	—

c) K_2ZrF_6 en mâcles monocliniques .... n (max.) = 1,466; n (min.) = 1,455

K_2HfF_6 en mâcles monocliniques .... n (max.) = 1,461; n (min.) = 1,449

Les cristaux des hexafluorures présentaient une similitude frappante avec ceux du système rhombique décrits par Marignac. Insuffisamment développés, ils ne se prètaient pas à une détermination de l'indice de réfraction dans les trois directions principales d'oscillation; c'est pourquoi on n'en a donné, ci-dessus, que les valeurs maxima et minima.

d) $ZrOCl_2 + 8H_2O$. Cristaux en forme d'aiguilles, que l'on pourrait identifier aux cristaux tétragonaux de Weibull, positifs dans la direction longitudinale et à extinction parallèle.

$$n(\omega) = 1{,}563; \quad n(\varepsilon) = 1{,}552$$

$HfOCl_2 + 8H_2O$. Cristaux analogues à ceux du sel de zirconium

$$n(\omega) = 1{,}557; \qquad n(\varepsilon) = 1{,}543$$
$$\triangle n(\omega) = 0{,}006; \quad \triangle n(\varepsilon) = 0{,}004$$

On a obtenu les valeurs ci-dessus par le procédé d'immersion et en utilisant la longueur d'onde moyenne de la lumière naturelle.

7. Conclusions générales.

Il s'agit maintenant de choisir les propriétés qu'il convient d'examiner en vue de comparer les degrés de similitude que présentent entre eux différents couples d'éléments. Dans notre cas, les mesures permettent de réaliser la comparaison pour les propriétés suivantes:

a) Volumes atomiques des éléments ou volumes moléculaires de leurs composés.

b) Points d'ébullition ou de fusion des éléments ou de leurs composés.

c) Solubilité des sels et possibilité de séparation par cristallisation ou par des procédés analogues (degré de basicité).

d) Indice de réfraction.

La grande similitude du zirconium et du hafnium ayant été suffisamment démontrée, en principe, par tout ce qui précède, l'inconvient de comparer le caractère de cette similitude à celui de la similitude qui existe entre d'autres éléments étroitement apparentés, tels que l'yttrium et le groupe des terres rares[1], le niobium et le tantale, le molybdène et le tungstène, l'ytterbium et le cassiopéium etc.

a) Dans l'ignorance où nous sommes sur le point de la densité du hafnium métallique et en absence de données précises concernant la densité du zirconium métallique[2], nous devons nous borner ici à la comparaison des

[1] M. AUER VON WELSBACH nous a fait savoir, qu'il considère le holmium comme étant celle des »terres rares« qui est le plus étroitement apparentée à l'yttrium.

[2] Note ajoutée à l'épreuve: Tout récemment, M. MARK a déterminé la structure cristalline du hafnium métallique par la métode de Debye-Scherrer. Il a trouvé pour le côté de la base du parallélépipède hexagonal la valeur 3,32 U.A., pour l'hauteur du dit parallélépipède 5,46 U.A. Le volume atomique se calcule à 15,7. Le métal était preparé par nous par réduction de K_2HfF_6 avec du sodium métallique. HULL a par la même méthode trouvé pour le volume atomique du zirconium la valeur 14,3.

volumes moléculaires des oxydes. La comparaison entre le volume moléculaire du HfO_2 et ceux des oxydes de ses homologues pourra être faite d'après les valeurs contenues dans le tableau 14. On a déjà discuté (voir p. 37) les données relatives à HfO_2; quant aux autres données, elles ont été pour la plupart empruntées aux tableaux de LANDOLT-BÖRNSTEIN.

TABLEAU 14.

	Densité	Volume moléculaire
TiO_2	4,25	18,8
ZrO_2	5,73	21,5
HfO_2	9,68	21,8
ThO_2 [1]	10,22	25,8

Les volumes moléculaires des oxydes de titane et de ses homologues supérieurs, considérés comme fonctions de

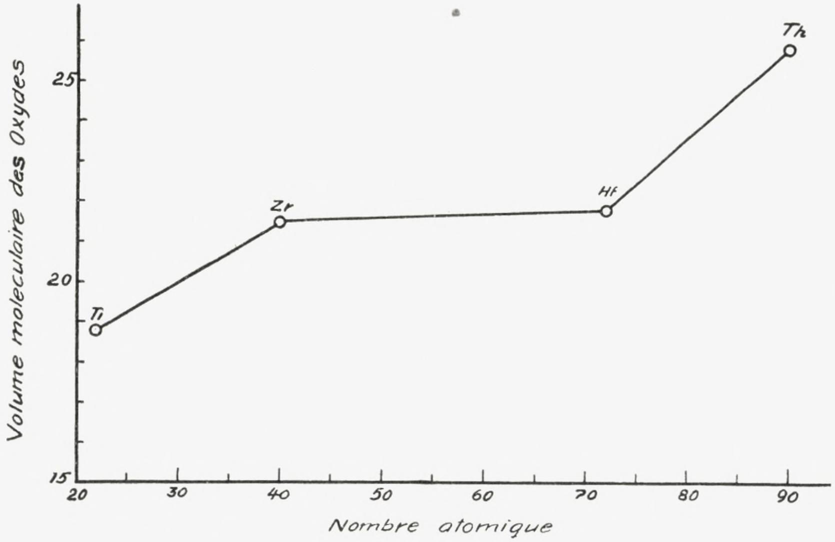


Fig. 9.

leurs nombres atomiques, se trouvent au tableau 14 et à la fig. 9. On constate des différences appréciables entre le

[1] NILSON, Svenska Vetenskap. Akad. Förh. 7, 3, 1882.

volume moléculaire de l'oxyde de titanium et celui de l'oxyde de zirconium; il en est de même dans le cas du hafnium et du thorium; par contre, lorsqu'il s'agit de zirconium et de hafnium, une différence entre les nombres atomiques de 40 à 72, correspond à une variation des volumes moléculaires de 1,5 p. c. seulement.

Les tableaux de comparaison ci-après (15 à 17) donnent

Tableau 15.

Composé	Densité	Volume moléculaire [1]
Sc_2O_3	3,86	35,8
Y_2O_3	5,06	44,7
La_2O_3	6,48	50,0
$Pr_2O_3\,(Pr_4O_7)$?	6,87	48,0
Nd_2O_3	7,24	46,4
Er_2O_3	8,64	44,3
Yb_2O_3 [2]	9,18	38,9

Tableau 16.

	Densité	Volume moléculaire
V_2O_5	3,359	54,2
Nb_2O_5	4,544	58,7 (?)
Ta_2O_5	8,700	51,0

Tableau 17.

	Densité	Volume moléculaire
CrO_3	2,70	37,1 (?)
MoO_3	4,50	31,8
WO_3	7,23	31,9
UO_3	5,92	48,2

[1] L. F. Nilson et O. Petterson, Ber. d. deutsch. chem. Ges., **13**, 1459, 1880. Ces auteurs ont préparé tous leurs oxydes par le même procédé: c'est là un point essentiel (voir p. 86). Les valeurs qu'ils ont obtenues ont été corrigées par nous d'après le Tableau des poids atomiques (1923).

[2] Se rapporte à l'»ytterbium« de Marignac dont le poids atomique est supposé d'être égal à 173,7 (90 p. c. d'Yb + 10 p. c. de Cp). (Comp. Auer von Welsbach, Wien. Ber. **122**, 957, 1903.)

les volumes moléculaires des composés correspondants de la 3e, 5e et 6e colonne verticale du système périodique.

Ce sont les éléments correspondants de la troisième et quatrième période du système de Mendelejeff dont les volumes moléculaires présentent les différences les plus faibles, bien que ces différences soient, elles mêmes, parfois assez prononcées.[1] Quant aux oxydes MoO_3 et WO_3, leurs volumes moléculaires sont à peu près égaux, ainsi que c'était le cas pour les oxydes de zirconium et de hafnium.

b) Les points d'ébullition et de fusion des composés du zirconium nous sont inconnus, ainsi que ceux des composés du hafnium; cependant $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ passent à l'état de sublimation à des températures très voisines. Cela fut prouvé pendant les essais de séparation de ces éléments par des procédés de sublimation des tétrahalides.[2]

c) On aperçoit bien mieux l'étroite parenté existant entre le hafnium et le zirconium, en considerant les très faibles différences de solubilité moléculaire que présentent, entre eux, les composés de ces éléments. Même dans le cas des fluorures doubles de potassium, on a un rapport entre les solubilités atteignant à peine 1,6. Ce rapport a été trouvé égal à 5 dans le cas de K_2NbF_7 et K_2TaF_7 (acide fluorhydrique en solution normale[3]) et il devenait dix fois plus grand pour les fluorures (oxyfluorures) des mêmes éléments dissous dans un excès de fluorure de potassium.[3] Or, il est déjà difficile de séparer le tantale du niobium et

[1] Les valeurs ci-dessus des volumes moléculaires sont nécessairement quelque peu incertaines, puisque la densité dépend de la façon dont l'oxyde a été préparé. Nous avons opté la valeur la plus forte chaque fois où nous nous sommes trouvés en présence de résultats discordants.

[2] Les points d'ébullition de $NbCl_5$ et $TaCl_5$ accusent une différence de 1° seulement (Deville et Troost, C. R. **64**, 294, 1867).

[3] Ruff et Schilling, Z. anorg. Chemie. **72**, 342, 1911.

l'on ne doit espérer d'arriver à séparer le hafnium du zirconium qu'après de très nombreuses cristallisations.

d) Pour établir la similitude existant entre deux couples d'éléments, on peut également comparer les indices de réfraction de leurs composés correspondants, la réfringence présentant l'avantage de pouvoir être mesurée avec une grande précision et sur des quantités minimes.

Dans les quatre cas considérés, l'indice de réfraction des composés de hafnium, a été trouvé très légèrement inférieur à l'indice des composés correspondants du zirconium. Ces écarts sont bien moins considérables que ceux qui séparent les réfringences p. e. des molybdates et des tungstates de plomb, du columbite et du tantalite [1] (consistant essentiellement en Nb_2O_5 resp. en Ta_2O_5), des sulfates de rubidium et de caesium, ou, enfin, les sulfates de strontium et de baryum. Remarquons toutefois, que dans les terres rares on constate des écarts tout aussi faibles entre les réfringences de composés correspondants. Le tableau suivant donne les indices de réfraction des composés ci-dessus mentionnés, y compris ceux des sulfates d'yttrium et des terres rares. D'autres composés des terres rares présentent entre eux des écarts analogues.

	Dn_β
Molybdate de plomb	2,402
Tungstate de plomb	2,269
Columbite	2,45
Tantalite	2,32—2,25
Sulfate de rubidium	1,5133
» » caesium	1,5644
Sulfate de strontium	1,625
» » baryum	1,64

[1] Bureau of Standards, Bull. 67. Washington 1921, p. 58.

$K_4Ru(CN)_6 + 3H_2O$	1,5837
$K_4Os(CN)_6 + 3H_2O$	1,6071
$Y_2(SO_4)_3$, $8H_2O$	1,5490
$Pr_2(SO_4)_3$, $8H_2O$	1,5494
$Nd_2(SO_4)_3$, $8H_2O$	1,5505
$Sm_2(SO_4)_3$, $8H_2O$	1,5519

Les différences entre les fluorures doubles du niobium et du tantale d'une part, du zirconium et du hafnium d'autre part, se ressemblent sous différents rapports; une preuve de cette resemblance nous est fournie par le fait que dans les deux cas la cristallisation des fluorures doubles constitue le meilleur procédé de séparation. Dès lors il devient, intéressant de comparer les différences entre les indices de réfraction de ces divers éléments. Nous devons à M. V. M. Goldschmidt la détermination d'indice de K_2NbF_7 et de K_2TaF_7 et nous lui sommes très reconnaissants de nous avoir facilité par ces déterminations le travail de comparaison.

M. Goldschmidt a reconnu que ces deux composés cristallisent sous forme d'aiguilles et appartiennent au système monoclinique ou au système triclinique. L'extinction a lieu dans une direction légèrement inclinée sur la direction longitudinale, direction qui coincide le plus près avec γ'.

	$n(\alpha)$	Δn	$n(\gamma)$	Δn
K_2NbF_7	1,437	0,023	1,440	0,022
K_2TaF_7	1,414		1,418	

Pour les composés $K_3Zr_2F_7$ et K_3HfF_7, la différence Δn a été environ cinq fois moindre (0,005).

Avant de déterminer l'indice de réfraction, on avait fait cristalliser les deux composés dissous dans de l'acide fluorhydrique concentré. Le composé de niobium renfermait,

en faibles proportions, certains cristaux, dont la présence était accidentelle; ces cristaux donnaient lieu à une extinction parallèle et à une double réfraction supérieure à celle des cristaux prépondérants, mais leur indice de réfraction était considérablement moindre. On avait pour α' environ 1,406 et pour γ' environ 1,400.

De l'examen des données chimiques et géochimiques que nous avons fait aux chapitres précédents, il resulte que le hafnium et le zirconium sont, probablement, plus étroitement apparentés l'un à l'autre que ne l'est tout autre couple d'éléments arbitrairement choisi, et cette parenté est certainement plus accentuée que celle entre deux éléments quelconques appartenant à des périodes différentes. La parenté chimique entre des paires d'éléments s'accroît au commencement quand on passe d'un couple au suivant dans la série des éléments qui se correspondent dans la 4e et 5e période du système de Mendeleïeff, p. e. rubidium et caesium, strontium et barium. Cette parenté représente un maximum dans le cas de zirconium et de hafnium. En effet, elle diminue vers la fin de la période: Elle se trouve moins prononcée dans le cas de niobium et de tantale et moins prononcée dans le cas de molybdène et de tungstène.

CHAPITRE IV.
Les spectres du hafnium.

1. Le spectre lumineux du hafnium.

Quelques semaines seulement après la découverte du hafnium, MM. H. M. Hansen et S. Werner communiquaient au périodique anglais *Nature* [1] une liste de 52 raies faisant partie du spectre du hafnium et appartenant à la région comprise entre 2500 et 3500 U. A. On avait déterminé les raies en comparant le spectre d'un zirconium, débarrassé du hafnium par le procédé des fluorzirconates, au spectre d'un échantillon dont on avait augmenté la teneur en hafnium dans des proportions considérables, en se servant du même procédé. Nous reproduisons, ci-après, la liste de ces raies préliminaires; λ est mesurée en unités internationales, tandis que les chiffres de la colonne I représentent les intensités évaluées à estimation (échelle 1 : 6)

Tableau 18.

λ	I	λ	I	λ	I	λ	I
2559,05	3	2845,75	5	2954,20	5	3181,00	3
2637,00	4	2851,00	4½	2964,85	5	3189,65	2½
2638,70	4	2866,35	6	3016,65	5	3206,10	3
2668,25	3	2887,15	4	3018,25	4½	3249,70	3½
2705,60	5	2889,60	5	3050,75	4	3291,10	3
2713,80	4	2898,30	6	3056,95	4½	3309,55	2½
2718,50	4	2904,40	4	3072,90	5	3310,35	4
2761,65	6	2904,75	4	3080,80	4	3312,82	5
2766,90	3½	2916,50	6	3097,75	3	3332,70	5
2773,05	4	2918,50	4	3156,65	4	3358,90	3
2779,35	4	2924,55	3	3159,80	4	3373,95	2
2817,70	3	2929,90	4	3162,60	4½	3472,45	4
2833,30	3	2940,80	6	3172,95	5	3497,40	4½

[1] *Nature*, 10 mars 1923.

L'observation complète du spectre ne fut entreprise que quelques mois plus tard; on y a utilisé des préparations de hafnium d'un pourcentage, insignifiant [1] en zirconium. Comme il s'agissait d'étudier le spectre du hafnium, et étant donné que les raies du zirconium peuvent être rendues apparentes bien plus facilement que celles du hafnium, toute l'attention devait être concentrée sur la teneur des préparations en hafnium.

Les 18 premières raies de la région de 3500 à 4500 U. A. furent indiquées par M. Hansen, le 13 juillet 1923, au congrès des naturalistes à Gothembourg. Un rapport complet sur les recherches relatives au spectre lumineux du hafnium dans la région comprise entre 2253,95 et 7240,9 U. A. a d'ailleurs paru dans les *Communications de l'Académie Royale du Danemark.* [2] Le tableau 19 renferme les 760 raies mesurées dans le spectre d'arc, ainsi que les 683 raies mesurées dans le spectre d'étincelle. On trouve aussi une réproduction du spectre optique sur la plaque II (fig. 10). Dans quelques cas, la longueur d'onde des lignes observées coïncide avec une raie d'un autre élément. Pour mettre cela en évidence on a ajouté à côté de ces lignes le symbole des éléments correspondants (dont des traces existaient dans quelques-unes des préparations). D'autre côté, l'intensité des raies en question dépasse à un tel degré celle des autres raies, dues au même élément, que les auteurs sont induits à supposer qu'elles appartiennent réellement au spectre du hafnium. Il est intéressant de remarquer qu'un certain nombre parmi les raies les plus intenses du hafnium, se retrouvent comme de raies faibles dans les spectres du zirconium découvertes

[1] *Nature,* 27 octobre 1923.

[2] Hansen and Werner, Kgl. Danske Vid. Selskab Math.-fysiske Medd. V, 8, 1923

antérieurement. C'était d'ailleurs à prévoir, puisque tous les mineraux de zirconium, — et, par conséquent, tous les échantillons de zirconium du commerce, — contiennent du hafnium. En effet, dans la région du spectre du zirconium étudiée à fond par Exner et Haschek[1], presque toutes les raies intenses du hafnium, et quelques unes des raies faibles, voisinent avec les raies attribuées par ces auteurs au zirconium et, particulièrement avec les raies d'étincelle; Bachem[2] et Vahle[3] trouvent des raies du hafnium en nombre moins élevé. Au tableau ci-après on a désigné les raies trouvées par Bachem par un astérisque et celles par Vahle par un cercle; pour le moment, nous devons les considérer comme les plus persistantes, les »raies ultimes« du hafnium. En dehors des raies indiquées par les auteurs, Bachem mentionne, en plusieurs endroits, la présence de raies faibles, sans toutefois les représenter par des valeurs mesurées; ces raies sont probablement identiques à certaines de nos »raies intenses«.

A l'exception des raies, peu nombreuses, dont la longuer d'onde dépasse 6400 U. A. et qui ont été mesurées à 0,1 U. A. près, la précision des données du tableau est de l'ordre de 0,01 U. A; néanmoins, des erreurs d'environ 0,05 U. A. sont possibles. Dans la partie du spectre étudié au moyen du spectrographe à prismes de quartz, pour les longueurs d'onde plus grandes, on pourra admettre

[1] Exner und Haschek: Die Spektren der Elemente, vol. II, p. 38, 1911.

[2] Bachem: Dissertation. Bonn 1910.

[3] Vahle, Dissertation. Bonn 1917. Dans la publication de Hansen et Werner dans les Communications de l'Académie Royale du Danemark, les raies du hafnium sont déterminées relatives aux lignes du zirconium données par Bachem; les valeurs données dans le tableau 19 sont corrigées ayant regard aux mesures plus précises effectuées par Vahle sur les lignes du zirconium. Les corrections ainsi introduites ont des valeurs de moins de 0,03 U. A.

Tableau 19.

λ	I			λ	I			λ	I		
	arc	étincelle			arc	étincelle			arc	étincelle	
7240,9	5			6471,5	1			5811,26	1		
37,2	5			57,0	2			09,52	3		
7131,8	6			49,9	2			08,39	1		
19,5	2			31,8	2			07,19	1		
7063,7	5			09,54	2			5799,72	1		
30,3	2			★6386,34	5			96,28	1		
6980,8	4			38,14	3			88,13	1		
79,6	2			18,36	1			67,18	3	2	
37,1	1			11,76	2			65,98	2		
35,2	1			6248,90	4			65,33	2d	2d	
11,3	3			★ 38,49	3			48,73	3	2	
06,3	1			16,78	3			42,65	1d	1	
6858,6	3			11,92	1			34,61	3	1	
49,9	1			10,72	3			20,14	3		B. H.
36,4	1			09,45	2			19,22	6	4	
26,6	3			02,78	1			13,28	4	2	
19,0	6			6192,46	1			5698,10	4	2	B. H.
03,0	1			85,13	5			73,60	1	1	
6789,3	6			35,13	1			62,97	1		
54,6	5			18,20	2	1		62,08	2		(Ti)
47,6	3			6098,67	$4\frac{1}{2}$	2		54,56	3	1	
34,7	2			54,09	2d	1		50,74	3	1	
13,5	4			43,22	3d	1		44,52	1		
6691,0	2			16,78	3	2	(Mn)	28,21	2		
59,5	2d			5992,99	2	1		13,99	3		
56,7	2d			86,49	1d	1d		13,31	$5\frac{1}{2}$	3	
47,0	4			78,67	4	2	(Ti)	00,82	2		
44,6	6			74,31	$4\frac{1}{2}$	3		5590,75	2	1	
31,5	1d			33,74	4	3		75,87	$4\frac{1}{2}$	2	
28,1	1d			26,52	2			52,12	6	4	
24,4	2			02,93	6	3		50,60	6	4	
6587,2	4			5890,50	4			41,95	1		
84,6	1			86,30	1			38,09	4d	1	
67,5	2			83,68	3	1		30,30	2		
58,0	3			47,76	2			24,92	1		
56,6	2			45,88	3			24,39	4	3	
41,2	1			42,24	$4\frac{1}{2}$	1		10,42	3	2	
6486,5	2			38,89	2			10,12	3		
78,7	1			17,45	2	1		03,18	1		

λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle	
5497,26	3	1		5208,86	3			4945,32	4	3	
63,33	6	3		o5194,57	2			34,34	4½	4½	
52,90	5½	2		87,76	4	2		33,88	1		
44,05	4	2		81,93	6	3		20,88	2	2	
38,78	4½	2		76,17	1			15,24	4	3	
35,79	2			70,23	4½	2		10,05	2	2	
23,99	3	1	(Fe)	53,16	3	1		07,20	2d	1	
04,47	4	1		31,56	1d			06,29	1d	1d	
o5398,71	1d			28,50	4	2d		04,44	3	4	
91,33	2d	1		14,36	1			03,02	2d	3	
89,40	4½	1		11,28	1			4896,36	3	3	
83,07	2			06,55	2			89,79	2d	1d	
73,89	6	3		01,64	2			78,16	3	3	(Ca)
71,03	1d			00,68	2			77,61	4½	5	
68,56	1			5098,20	1		B. H.?	72,97	3	3	
61,42	1			93,84	4	2	B. H.	65,46	2	3	
58,35	2			90,86	2			o 63,31	4	5	
54,75	6	2		79,57	3	3d	B. H.?	61,54	2	1	
48,45	3	1		75,90	2	2		60,60	1	1	
46,31	3	2	?	74,71	3	3	B. H.	59,26	4½	5½	
24,29	4	2	(Fe)	71,18	2	1		58,45	3	4	
11,55	6	4		63,12	1	—		50,64	3	3	
09,67	4	1	(Zr)	58,09	3	2		48,50	2	3	
07,83	3		(Zr)	51,31	2	1		44,00	3	3	
04,18	2			47,43	5	4		37,26	5	5	
5299,86	2d			45,28	1	1		34,20	4½	3	
98,05	6	3		40,79	6	6		18,86	4	4	
92,77	2d			37,32	2	1d		17,20	3	4½	
90,79	1			25,80	2	2		13,86	1	2	
89,94	1			21,09	3	2		11,14	2	3	
86,10	3			18,14	6	4½		09,24	2	2	
84,63	1			00,58	2	2		07,14	2	3	
75,05	4	1		4999,61	5	4	(Ti)	00,51	6	6	
64,92	4½	3		92,28	3	2		4795,98	2	2	
60,41	4	2		84,68	2	2		90,72	3	4½	
58,75	2			76,94	2	2		82,77	4	5	
54,38	2d			75,22	6	5		77,16	1	2d	
47,07	4	2		69,26	2	1		74,90	3	3	
44,60	3			65,30	2	2		73,73	4	4	
43,97	5½	2		47,34	2	1		66,51	4	4½	

λ	I			λ	I			λ	I		
	arc	étincelle			arc	étincelle			arc	étincelle	
4765,80	2	3		4524,66	—	3		4262,72	3	3	
60,53	2	3		20,60	2	3		61,02	3	6	
57,60	3	3		18,31	3	3		52,02	4	4	B. H.
38,61	3	3		4499,65	2	3		49,32	4½	4½	
35,62	3	3d		90,61	2	3		45,84	3	4	
21,74	3	3		86,15	4½	4½		32,39	4½	6	
08,85	3	3		73,05	1	—		○ 28,03	3	3	
4699,70	3	4		66,39	3	3		09,71	3	3	
99,02	4	4½		52,96	3	3		06,56	4½	5½	
70,94	—	2		38,04	4	4	(Zr)	4177,48	3	4	
69,25	2	2		32,95	1	2d		74,33	4½	5	
64,14	5½	5½		30,57	1	1		62,35	4	4	
59,29	—	2		22,71	4	5		58,88	3	4	
55,19	6	5		22,25	2	2		45,76	3	4	
52,09	2d	3d		17,86	3	4		36,37	2d	3d	
50,62	2	3d		17,35	4½	6	(Ti)	27,76	4½	5	
48,35	—	2d		16,15	2	2		13,54	4	4½	
42,25	4	3		15,06	—	2		04,26	2	3	
22,70	4½	5		08,86	3	3		★4093,18	6	6	
20,85	6	5		4385,47	1	2		○ 83,35	4	4	
19,46	2	2		79,19	2	2d		80,46	5	5	
13,71	3d	3		67,92	4	5		67,82	2	3	
08,10	4	4		65,38	3	3		○ 66,21	4	4	
05,76	3	4		56,33	5	6		64,79	2	2	
4598,86	6	6		53,38	3	3d		62,86	4½	5	
97,94	3	3		52,60	3	3		57,46	3	2	
86,24	—	3		50,53	4	6		50,91	3	3	
73,78	4	4		49,78	3	3		○ 50,63	3	3d	
○ 70,62	2	3		36,71	5	6		49,76	1	1	
65,93	5	5		35,15	2	3		49,45	3	3	
62,70	3	3d		34,65	3	4½		47,98	3	4	
47,76	—	2		30,32	4½	4½		44,39	3	3	
46,96	2	2d		22,67	1	2		33,88	1	2d	
44,00	3	4		20,67	4½	5		32,29	4	4	
43,00	2	2		18,17	4	4		29,19	3	3	
41,73	1	1		03,61	3	3		20,28	3	3	
41,28	1	3		4296,42	3	3		11,50	2	2d	
40,88	4	4		○ 72,84	4½	5		08,46	2	3	
35,32	2	3		69,68	4	4		07,36	2	3	
33,15	5	5	(Ti)	63,42	4	4		03,78	2	2	

λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle	
3996,78	2	3		3733,82	4	4		3567,37	3	4	
84,03	3	4		26,50	3	3		64,29	3d	3d	
79,36	3	4		19,30	6	6		61,65	6	6	
70,10	4	3	B. H.	17,82	5	5		52,67	5	6	
68,04	2	2		08,87	2	2		48,80	3	3	
64,96	3	4		05,40	4	4½		36,59	4	4	
51,81	5	5		01,14	5	6		35,51	5	5	
50,77	3	4		3699,71	5	5		34,49	3	2	
49,48	1	2		98,34	2	2		31,21	2	2	
45,32	2	2		96,50	4	4		22,99	5	5	
41,18	1	1		82,24	6	6		21,57	2	2	
39,01	3	3		81,37	3	3		18,74	3	3	
38,41	1d	2		75,75	5	5		13,28	3	3	
35,68	3	3		72,27	4	4		11,76	½	1d	
31,79	2	2		66,74	2	3		06,84	3	3	
31,34	3	4		65,30	4½	5		★ 05,22	6	6	
27,58	2	4		64,56	2	3		03,59	3	3	
26,41	3	3		61,69	1	1		3497,44	5	5	
23,91	5	5		61,04	4	4½		95,77	5	5	(Ti)
18,07	6	6		59,00	2	3		87,57	½d	3	
17,43	4	4		54,22	3d	2d	B. H.?	79,22	6	6	
12,51	1	1		51,80	4	4		72,40	5	5	
09,19	3	3d		50,49	3	3		67,61	3	2	
06,88	3	3		49,08	4½	4½		62,68	4	4	
★ 02,91	4d	4	(Fe)	48,33	3	3		41,87	3	2	
3899,93	4	5		45,80	1	1		28,39	5	5	
95,63	2	1		44,31	6	6		★○ 19,19	5	4	
92,46	2	3		37,60	3	3		17,36	5	3	
89,32	3	4		33,15	—	3		13,78	5	3	
80,79	3	3	bandes de cyanogène	32,68	2	2		12,35	3	1	
17,05	2	3		30,85	4	4		10,17	5	6	(Zr)
00,40	4	4		27,80	3	2		07,77	4	4	
3793,35	5	5		22,43	2	3		★ 02,44	4	3	(Ti)
85,40	5	5	?	19,99	3	3		★3399,80	6	6	
77,74	5	5		17,69	3	3		97,50	4d	3d	
47,51	3	3		16,87	5½	6		95,00	3	4	
46,81	4	4		3599,88	4½	4	(Zr)	89,78	5	5	
44,98	3	3		99,13	2	3		86,10	4	4	
39,06	2	3		97,43	4½	5		84,67	5	4	
37,85	3	4		69,04	5½	6		84,17	1d	3d	

λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle	
3378,88	4	3		3179,48	1	2d		3034,56	2	1	
66,71	4	2		76,86	6	6		31,16	5	6	
60,08	4	3		74,92	1	1		25,34	—	4	
58,92	5	3		72,93	5	6		24,73	—	4	
52,03	6	6	(Ti)	62,59	5	6	(Ti)	22,06	—	2	
32,74	6	6		59,82	5	5		18,30	5	5	
28,18	5d	5		56,64	5	5		16,77	6	5	
24,18	½	2		51,65	4	3		12,89	6	6	
17,97	5	6	(Ti)	48,46	4	4		11,23	2	3	
17,21	½	1		45,33	5	6		01,85	1	2	
12,86	6	6		40,78	3	4		00,12	5	5	
10,92	1	3d		39,69	3	4		2992,01	—	1	
10,25	5	4		37,55	3	3		90,83	—	3	
09,26	4	3d		34,77	6	6		84,08	—	3	
3298,96	3	2		31,82	—	5		82,74	5	4	
94,59	—	1		★ 28,75	3	3		★ 80,84	5	5	
91,05	4	3		26,31	2d	3		o 79,26	5	4	
89,73	1	1		23,90	1	1		77,61	4	4	
83,42	5	3		19,97	4	4		75,91	5	6	
80,02	5	5		16,98	3	4		75,38	1	1	
67,14	5	3		14,86	—	1		74,11	2	3	(Nb
62,55	3	3		09,14	6	6		73,42	—	3d	
55,30	5	6		02,47	—	1		68,87	6	5	
53,70	6	6		01,42	6	6		67,26	3d	4	(Ti)
49,52	4	3		00,77	—	1		★ 64,86	5	5	
43,40	4	2		3096,77	5	4		61,82	4	4	
30,10	3	2		92,25	4	4		58,04	4	4	
26,97	2	3		91,75	1	2		54,24	5	5	
20,61	4	5		80.77	6	6		★ 50,72	5	5	
17,17	5	5		76,88	2	3d		47,16	3	4	
06,70	—	2		74,81	4	4		44,73	4	4	
06,18	5	4		74,11	3	3		★o 40,80	5	5	
03,73	3	4		o 72,94	6	5	(Ti)	40,25	1	2	
02,16	1	2		69,18	3	3		o 29,95	4	4	
00,02	4	5	(Ti)	67,39	6	5		★o 29,66	6	5	
3195,62	2	2		57,04	5	5		26,46	1	3	
94,20	6	6		55,47	4	3		o 24,66	3	3	(Zr)
93,50	5	5		54,50	4	3		19,61	6	6	
89,69	4	4		50,76	5	4		18,65	5	4	
81,02	4	4		46,05	4	4		★o 16,55	6	5	

λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle
2913,19	½	1		2814,81	3	3		2676,60	2	3
12,79	1	1		14,48	4	4		71,22	3	4
09,91	5	5	(Ti)	13,88	4	4		68,02	5	4
o★ 04,84	5	5		12,33	2	2		68,30	4	3
o★ 04,44	5	5		09,61	1	1		65,98	5	5
o★2898,79	5	4		08,02	5	5		61,89	5	5
o★ 98,31	6	5		2786,33	3	4		57,86	5	5
o 94,88	1	1		84,50	½	1		57,51	4	4
94,04	—	1		79,39	5	5		52,79	3	2
92,59	4	3		75,28	4	3		52,35	1	2
89,65	5	5	(Mn)	★o 74,07	5	4		49,13	3	4
87,56	4	3	(Ti)	★o 73,42	6	6		★ 47,31	6	6
87,16	4	4		73,01	3	3		42,74	5	3
85,52	3	4		72,36	3	4		★ 41,43	6	6
79,14	4	4		70,47	4	4		★o 38,72	6	6
76,37	5	5		66,98	4	3		37,00	4	3
73,66	3	2		64,56	½	1		35,81	3	4
67,79	1	2		62,72	4	3		26,96	3	4
o★ 66,38	6	6		61,68	5	4		22,76	6	6
★ 63,39	3	2		56,95	3	4		20,95	1	2
o★ 61,72	6	6		51,87	5	5		16,64	4	3
★ 61,06	5	6	(Nb)	43,64	4	3		14,31	1d	2
60,59	3	3		★ 38,77	5	6		13,63	4	5
60,34	1d	3		★o 37,84	3	2		12,60	3	2
58,71	1	2	(Mn)	35,09	—	1		10,01	3	2
57,67	4	4		31,13	1d	2		08,46	3	3
51,24	5	4	(Ti)	29,11	4	3		07,31	2d	2
50,94	4	3		27,45	3	2		★ 07,06	5	5
50,13	3	3		18,58	5	5		06,42	5	5
49,20	5	5		13,88	4	3		02,90	3	3
45,81	5	5		13,50	½	1		02,70	3	3
34,16	4	3		06,72	6	5		2599,18	1	2
33,32	5	4		05,64	6	5		95,61	1d	2
29,34	3	4		03,17	1	2		91,33	5	5
22,71	6	6		2697,09	2	2	(Nb)	82,52	5	5
★o 20,24	6	6	(Ti)	88,37	2	1		78,19	5	5
19,77	4	3		85,21	3	4		76,85	5	5
18,96	4d	3d		83,41	5	6		74,93	1	2
17,72	5	3		78,38	1	2		73,94	5	5
16,11	1	2		77,59	2	3		72,97	1	2

λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle		λ	I arc	I étincelle	
2571,72	5	6		2469,17	4½	6		83,58	1	1	
70,73	2	3		65,03	3	3		81,05	2	3	
63,65	4	5	(Mn)	64,20	5	5½		80,35	4	5	
59,26	4	5		63,88	—	3		77,63	—	1	
51,40	5	6		60,47	6	6		66,02	2	2	
49,14	—	2		59,43	—	2		51,24	5	6	
49,00	—	1		55,18	1	2		47,45	5	5	
48,54	1	2		53,99	1	2		2343,32	4	4	
48,20	4	4		53,33	3	4½		37,33	3	4	
37,34	5	5		52,28	2	3		36,44	—	2	
32,97	4	4		49,42	4	4½		32,95	2	3	
32,14	—	1		47,24	5	6		24,86	3	4	
31,19	5	5		41,04	1	2		23,23	3	4	
21,50	3	4	(Nb)	34,75	1	3		★ 22,44	4	5	
17,88	1	2		33,52	3	5		21,13	3	4½	
★ 16,89	6	6		28,96	3	5		18,46	—	1	
15,51	4	4		25,95	4	4½		13,43	—	1	
13,03	6	5		17,67	5	6		2298,34	—	2	
12,72	6	5		10,13	5	6		91,64	1	2	
10,44	—	2		06,43	3	4		84,57	1	2	
02,68	4	3		★○ 05,43	4½	5½		★ 77,15	3	5	
00,76	3	4		04,57	2	3		73,13	2	3	
2497,04	5	5		03,61	1	2		66,81	2	4	
95,15	1	3		00,80	4	4		66,51	1	3	
94,38	—	2		★2393,81	4	5		55,11	1	3	
★ 81,41	2	3		93,36	4	5		53,98	2	4	
73,90	4	5		93,19	2	3					

l'existence d'erreurs légèrement supérieures; il en est de même avec les régions où les bandes du cyanogène sont très intenses et où il ne nous a pas été possible de donner plus que les raies du hafnium les plus prononcées.

Les raies d'intensité inférieure à 1, appartenant soit au spectre d'arc, soit au spectre d'étincelle, n'ont pas été publiées; parmis les raies dont l'intensité est 1, les auteurs se sont décidés d'enregistrer toutes celles qui semblaient

appartenir au spectre du hafnium, bien qu'elles soient parfois douteuses; ces raies faibles peuvent, en effet, présenter de l'intérêt dans la recherche de séries spectrales.

La notation B. H., dans le tableau, désigne une tête de bande du hafnium, dont l'intensité décroît vers les longueurs d'onde plus grandes.

Quelques mois après la découverte du hafnium, et après que Hansen et Werner eussent publié des mesures relatives au spectre lumineux, M. Bardet[1] présenta une liste de 82 raies, situées dans la région comprise entre 2300 à 3500 U. A. Presque toutes ces raies coïncident avec celles mesurées par Hansen et Werner. Notons toutefois que quelques-unes des raies les plus intenses du hafnium n'ont pas été relevées par M. Bardet; il semble donc que la substance dont disposait cet auteur n'avait qu'une faible teneur en hafnium. Quant à la composition de cette substance, tout ce que nous en savons, c'est qu'elle était formée de zirconium tiré de la monazite du Brésil et qu'elle ne contenait, comme impureté, que du plomb, en petite quantité.

Il nous semble que l'interprétation donnée par M. Bardet au spectre obtenu est étrange. Tandis que M. Urbain s'était servi, pour l'étude du spectre du celtium, d'un échantillon d'ytterbium absolument purifié du zirconium[2] et, par conséquent, dépourvu de hafnium, M. Bardet sans doute influencé par le fait que l'on découvrit le hafnium sous l'aspect d'un constituant du zirconium, a choisi pour l'examen des raies spectrales un zirconium débarrassé de toute trace de terres rares: il a trouvé, conséquemment, un spectre qui ne contenait pas une seule

[1] Bardet, *Comptes Rendus* **176**, 1711, 1923.
[2] *Nature*, 17 fevrier 1923.

raie commune avec le spectre de M. Urbain, mais il ne l'a pas moins désigné comme »spectre du celtium«.

2. Le spectre lumineux et les propriétés magnétiques du celtium.

Ainsi qu'il a déjà été dit à la page 7, M. Urbain annonça sa découverte du celtium en se basant sur la présence dans le spectre de son échantillon d'ytterbium de 24 raies nouvelles, dont quelques-unes étaient très intenses. La comparaison des spectres lumineux du hafnium et du celtium a révélé que ces deux spectres n'avaient pas une seule raie en commun. Il importait de déterminer l'élément auquel appartenaient les raies mesurées par M. Urbain. La réponse à cette question fut bientôt fournie par MM. Hansen et Werner, qui trouvèrent presque toutes les raies du celtium dans des préparations pures de cassiopeium (71) et rappelèrent que la plupart de ces raies avaient déjà été mesurées par M. Eder[1] dans un échantillon de cassiopeium, préparé par M. Auer von Welsbach.

Dans le tableau ci-contre, on trouvera les longueurs d'onde des raies du celtium et leurs intensités relatives, d'après la note de M. Urbain; on a qualifié les lignes par les nombres 2, 4, 6, 8 au lieu des définitions d'intensité: »moyenne«, »assez forte«, »forte«, »très forte«, employées par Urbain; on y trouvera également les longueurs d'onde et les intensités correspondantes, d'après les mesures effectuées par Eder sur le spectre du cassiopeium et rapportées à l'échelle Rowland.

On remarquera la concordance étroite existant dans les deux tableaux entre les valeurs des intensités relatives; cette concordance justifie, selon Hansen et Werner, d'iden-

[1] Wien. Ber. **124**, 712, 1915.

Tableau 20.

Raies Ct d'Urbain		Raies Cp observées par Eder		Raies Ct d'Urbain		Raies Cp observées par Eder	
2459,4	2	2459,71	1	2885,1	4	2885,23	3
2469,3	2	. .		2903,9	4	. .	
2481,6	4	2481,79	2	2931,7	3	2931,56	1
2536,9	4	2537,09	2	2949,5	4	2949,82	3
2677,7	2	2677,35	1	3080,7	8	{ 3080,22*	4
2685,2	8	2685,24	3			3081,59	8
2729,1	6	2729,08	3	3118,6	8	3118,56*	5
2737,9	2	. .		3171,4	6	3171,49*	5
2765,8	8	2765,88	3	3197,9	8	3198,25*	8
2834,3	4	2834,37	1	3326,0	4	. .	
2837,3	4	. .		3391,5	6	3391,73	4
2845,2	6	2845,23	2	3665,6	2	. .	
2870,2	2	. .					

tifier les raies du celtium avec les raies du cassiopeium même dans les cas, — peu nombreux —, où l'écart entre les longueurs d'onde est légèrement supérieur à celui qui correspondrait à la précision que M. Urbain donne généralement à ses mesures des longueurs d'onde des terres rares. Quelques unes, seulement, parmis ces raies, se trouvent représentées dans la première liste des raies du lutécium (cassiopeium), donnée par M. Urbain; elles sont signalées dans le tableau ci-dessus par un astérisque. Sur sept raies du celtium non observées par Eder, deux ont été données par MM. Exner et Hascheck dans leur spectre du cassiopeium (ce sont les raies 2469,37 et 2903,17). Les mêmes auteurs font remarquer[1], au sujet des onze raies trouvées par eux dans le spectre du cassiopeium, qu'elles coïncident avec les raies du celtium, observées par M. Urbain.

Dans le but de vérifier l'origine des raies d'Eder et de rechercher la raison de l'absence de ces raies dans la liste primitive de M. Urbain, MM. Hansen et Werner entre-

[1] Exner und Haschek, Die Spektren der Elemente, vol. II, 38. 1911.

prirent l'examen du spectre lumineux d'un échantillon de cassiopeium offerte à l'institut de Physique théorique de l'Université de Copenhague par M. Auer von Welsbach. En même temps, M. Coster photographiait le spectre des rayons X de la même substance mais il n'y trouva aucune trace d'un élément ayant 72 pour nombre atomique. Les photographies, réalisées par MM. Hansen et Werner, firent apparaître, dans la région considerée (2500—3500 U. A.), toutes les raies observées par M. Eder ; elles dévoilèrent certaines particularités qui feraient saisir la raison pour laquelle ces raies n'avaient pas été observées lors de la première étude du spectre du lutécium publiée par M. Urbain en 1907. A la suite d'une exposition durant laquelle le sel avait été placé à l'anode en charbon, les raies du celtium apparurent bien nettes, avec des intensités relatives sensiblement pareilles à celles obtenues par Eder. Mais quand on disposait le sel à la cathode, on voyait apparaître la plupart des raies du celtium avec une intensité bien plus grande ; ces raies devenaient, en même temps, très diffuses et s'élargissaient, notamment dans la partie de l'arc immédiatement voisine de la cathode. Seules les quatre raies déjà mentionnées et marquées, dans notre tableau, d'un astérisque, se détachaient avec une netteté égale à celle des autres raies — qu'Eder attribue au cassiopeium. Cette particularité rendra très difficile l'observation de la plupart des raies du celtium dans des préparations moins pures. Des photographies, obtenues avec un échantillon, dont on avait réduit la concentration à 10 p.c. en ajoutant un sel de scandium à la préparation d'Auer, donnèrent, en effet, seules les raies déjà connues, alors que les raies du celtium ne manifestaient leur présence que par un léger obscursissement dufond de la plaque. On s'explique donc, aisément, les résultats d'Urbain : il suffit

de supposer que la préparation étudiée par lui en 1907 contenait une proportion relativement faible de l'élément désigné par le nombre atomique 71, que ce n'est qu'après traitement ultérieur que la concentration en devient suffisante pour produire les raies diffuses. Ce sont ces raies diffuses que M. Urbain attribuait, en 1911, à une terre rare, à laquelle il donnait le nom de »celtium«. Parmi les cinq raies attribuées au celtium, mais non pas identifiées dans le spectre du cassiopeium (v. le tableau 20), la raie 2737,9 U.A. pourrait bien être identique à la raie faible 2738,1 U.A. que Hansen et Werner trouvèrent dans la préparation de cassiopeium d'Auer. Une autre de ces raies (3326,0) est visible dans le spectre du mélange de scandium et de cassiopeium dont il a été question plus haut, mais ne se trouve pas dans le spectre fourni par la préparation pure d'Auer: restaient donc les trois raies (2870,2; 2837,3; 3665,6). M. Urbain, ayant mentionné qu'il y avait du scandium dans ses préparations, MM. Hansen et Werner ont pris une exposition prolongée du scandium, dont le spectre n'est connu qu'imparfaitement; cependant aucune des trois raies n'apparut et leur présence restait inexpliquée. Probablement, ces raies ont la même origine que les raies du celtium, mais comme elles sont plus faibles, elles exigeront des expositions plus prolongées, surtout si leur aspect est diffus.

Indépendamment de MM. Hansen et Werner, M. Urbain, lui-même, traitant de la découverte de l'élément hafnium, attire l'attention sur le caractère particulier de ces raies, qu'il attribue au celtium; il suppose que ces raies, dont l'observation l'avait conduit à admettre la présence d'un élément nouveau et à proposer, pour cet élément le nom de celtium, pourraient bien constituer, en réalité, le spectre

d'étincelle de l'élément 71 pour lequel, à une date antérieure il avait proposé le nom de lutécium.

Les considérations données ci-dessus sont confirmées d'une manière éclatante par les recherches faites sur les propriétés magnétiques des préparations diverses. Remarquons d'abord que si le paramagnétisme possédait une valeur trois ou quatre fois moins élevée dans les préparations employées par Urbain en 1911, que dans celles antérieurement étudiées par le même savant, cela n'indique pas, nécessairement, la présence d'un nouvel élément, le fait pouvant être expliqué par la concentration progressive de l'élément cassiopeium (lutécium) contenu dans la préparation. C'est ainsi, qu'au cours de ses recherches sur les propriétés magnétiques des terres rares, Stephan Meyer [1] avait déjà trouvé en 1908, pour le paramagnétisme d'une préparation de cassiopeium, une valeur presque aussi faible que celle obtenue par Urbain [2] dans la préparation la plus concentrée de celtium qu'il lui avait été donné d'étudier.

A ce sujet, nous ferons remarquer que, d'après la théorie des quanta, on doit expecter que l'élément 71 sera diamagnétique dans ses composés chimiques trivalents, l'élément 70 étant paramagnétique. En effet, les ions à charge triple de l'élément 71 constituent le premier exemple d'un système ou la configuration des orbites 4-quantiques est complète. C'est une suite de cette conclusion théorique qui a permis de prévoir que l'élément 72 devait avoir des propriétés différentes de celles des terres rares et qu'il serait l'homologue du zirconium.

Tout récemment St. Meyer a déterminé la susceptibilité

[1] *Wiener Sitzungsberichte* **117**, p. 955; 1908.

[2] *Comptes Rendus* **147**, 759, 1907.

magnétique des échantillons Yb et Cp, qui lui avaient été données par Auer von Welsbach, l'un en 1916, l'autre plus tard; il trouva pour le magnétisme atomique (k) les valeurs suivantes:

	$k \cdot 10^6$
(70) Yb........	+ 8,8
(71) Cp........	− 0,037.

5. Les spectres des rayons X du hafnium.

L'étude du spectre des rayons X du hafnium a été faite par M. Coster [1] à l'aide d'un spectrographe à vide Siegbahn. Un échantillon concentrée de hafnium, étudiée avec un analyseur de calcite, a donné, en expositions prolongées, toute la série L (tableau 21 et 22). En outre, on a obtenu

Tableau 21.

Série L du hafnium.

Spectre d'émission.

Raie	Angle de réflexion, calcite	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
	° ′ ″			
l	17 3 39	1777,4	512,70	22,643
α_2	15 5 21	1577,04	577,84	21,038
α_1	14 58 54	1566,07	581.89	24,125
η	14 31 40	1519,7	599,66	24,488
β_4 [2]	13 15 28	1389,3	655,91	25,611
β_1—β_6	13 4 53	1371,1	664,60	25,780
β_3	12 52 22	1349,7	675,20	25,985
β_2	12 37 10	1323,5	688,51	26,238
β_7	12 24 55	1302,5	699,65	26,451
γ_5	11 32 31	1212,1	751,80	27,419
γ_1	11 11 54	1176,5	774,55	27,831
γ_2	10 51 32	1141,3	798,46	28,257
γ_3	10 48 16	1135,6	802,48	28,328
γ_4	10 27 47	1100,1	827,68	28,769

[1] Phil. Mag. **46**, 956, 1923.

[2] Coïncide avec K_{β_1} du Cu.

quelques raies de la série M en se servant d'un analyseur en gypse (tableau 23).

Tableau 22.

Série L du hafnium.

Spectre d'absorption.

Limite	Angle de réflexion, calcite	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
L_I[1]	10° 24′ 59″	1095,3	831,99	28,844
L_{II}	10 57 28	1151,5	791,37	28,131
L_{III}	12 19 25	1293,0	704,77	26,547

[1] Coïncide avec L_{γ_1} du tungstène.

Tableau 23.

Série M du hafnium.

Spectre d'émission.

Raie	Angle de réflexion, gypse	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
α	29° 45′ 6″	7521	121,15	11,008
β	28 44 19	7286	125,06	11,183

Les raies L_{α_1} et L_{α_2} ont été déterminées par M. Hjalmar, au laboratoire de M. Siegbahn, avec un spectrographe destiné aux mesures absolues; la recherche portait sur un échantillon de hafnium que nous avions fournie.

Les autres raies de la série L ont été mesurées par rapport aux raies α, ou aux raies du cuivre ou du tungstène qui apparaissaient sur les mêmes plaques. M. Coster estime que ces mesures sont exactes à moins de 0,4 unités X près. La précision est moindre pour les longueurs d'onde des raies de la série M, déterminées à l'aide d'un cristal de gypse, l'erreur étant de l'ordre de 2 unités X. La plupart des raies de la série L sont reproduites sur la plaque II (fig. 11). Les raies γ_4 et l sont situées en dehors de la région

exposée. Les raies du cuivre sont dues au cuivre de l'anticathode; les raies du tungstène sont dues au tungstène qui émanait du filament incandescent.

En dehors des raies[1] et des limites d'absorption données par le tableau 22, on connaît la limite d'absorption K du hafnium; cette limite a été mesurée par de Broglie et Cabrera[2] peu de temps après que nous avions annoncé notre découverte de l'élément 72 dans les mineraux de zirconium. Pour leur recherche, de Broglie et Cabrera utilisaient, comme substance absorbante, un mineral de zirconium dont la teneur en hafnium était manifestement assez élevée. Ils fixèrent la valeur de la limite K à 190,5 unités X.

Il serait intéressant de trouver une explication pour les deux raies trouvées par Dauvillier[3] dans un échantillon de terres rares. Les longueurs d'onde données par Dauvillier pour ces raies sont de 1561,8 et 1319,4 unités X. Les écarts entre ces longueurs et celles enrégistrées dans le tableau 21, pour les raies L_{α_1} et L_{β_2} du hafnium sont respectivement 4,3 et 4,1 unités X et correspondraient à environ $0^{mm},7$ sur les plaques de Dauvillier ($1^{mm} = 6$ unités X). Cependant, les longueurs d'onde de différentes autres raies trouvées par Dauvillier sur la même plaque et attribuées par lui aux éléments Yb et Cp, concordent exactement avec celles trouvées par Coster. En admettant, dans le cas spécial des raies du celtium, des écarts de l'ordre de 4,3 unités X entre les mesures précises faites au laboratoire de Siegbahn et celles de Dauvillier, M. Coster arrive aux interprétations complémentaires que voici:

[1] Les lignes β_9 et β_{10} ont été déterminées récemment par M. Nishina. Les longueurs d'onde sont respectivement 1287,0 et 1296,7.

[2] *Comptes Rendus* **176**, 433, 1923.

[3] *Comptes Rendus* **174**, 1347, 1922.

1561,8 : 2e ordre Zr-K_{α_1}, Sr-K_{β_1},
3me » Pd-K_{β_1},
4me » Ba-K_{α_2}, I-K_{β_1} ;
1319,4 : 1er » Pt-L_{α_2}, Ta-L_{β_1},
3me » I-K_{α_2},
4me » Nd-K_{α_1}.

Aucune de ces interprétations possibles n'a été examinée dans la première note de Dauvillier.[1]

Il est souvent très difficile de tirer des conclusions définitives en s'appuyant sur la présence de raies X extrèmement faibles. En effet, elles peuvent provenir de fautes des cristaux.[2]

Même si on admet que les raies sont réelles et pas dues à l'erreur dont nous venons de signaler la possibilité, il y a toujours des objections très graves.

La ligne 1561 coïncide avec Zr-K_{α_1} du 2me ordre. Cet origine se comprendrait aisément, le potentiel employé par Dauvillier étant suffisant pour exciter cette ligne.

Remarquons d'ailleurs que si la raie 1319,4 était identique à la raie L_{β_2} du hafnium, on ne voit pas pourquoi la raie β_1 du même élément, bien que plus intense, ne serait pas visible sur la plaque de Dauvillier.[3] Admis

[1] *Comptes Rendus,* **174**, 1347, 1922. Lors d'une discussion ultérieure des résultats auxquels nous étions arrivés dans la question de l'identification de l'élément 72, Dauvillier a, toutefois, envisagé les hypothèses Ta, Zr, Pd, Ba, Nd, mais non pas celles Pt, Sr ou J.

[2] Comp. les remarques de Siegbahn et Ray (Archiv för Math., Astron. och Fysik, **18**, Nr. 19, p. 1, 1924) : »It seems that D . . . generally uses rock salt crystal which is not thrustworthy in view point of the workers in X-ray spectroscopy and these bad crystals sometimes produce false lines as discussed by Bragg and Bragg in their book on X-rays and crystalline structure.«

[3] Sur une photographie du spectre d'un mélange de Hf et Cp, on voit que la raie HfL_{β_1} ne coïncide avec aucune des raies du Cp, contrairement à ce que pensait Dauvillier. Une distance correspondant à

encore que la raie 1561,8, déjà discutée, serait pourtant à identifier avec Hf L_{α_1}, elle était, selon Dauvillier, si faible, qu'elle se trouvait à la limite de visibilité et on ne comprendrait pas pourquoi la raie L_{β_2}, bien moins intense, n'aurait pas complètement échappé à la vue.

plus de 4 unités X et sensiblement égale à celle qui existe entre les deux raies du cuivre K_{α_1} et K_{α_2} (voir planche I) sépare les raies Hf L_{β_1} et Cp L_{β_2}; quant au satellite trouvé par Dauvillier à la distance de 1 unité X de la raie Cp L_{β_2} et désigné par Cp $L_{\beta'_2}$, Coster n'a pu le découvrir même sur une plaque ayant subi une pose prolongée.

Il est intéressant de remarquer que l'argument présenté par Dauvillier comme preuve de ce que la raie α_1 du celtium, qu'il a observée, ne coïncide pas avec la raie β_2 du holmium, est le même argument dont s'était servi Coster pour montrer que la raie désignée par Dauvillier comme étant la raie β_2 du celtium, ne saurait être attribuée à l'élément 72. Dauvillier écrit: »La raie du celtium ne saurait non plus être due à la présence d'une trace d'holmium (β_2), car la ligne β_1 de cet élément n'est pas apparue«. Il dit également: »Tout autre impureté du groupe des terres rares est exclue.« Mais il n'explique point comment on peut constater l'exclusion effective de la fraction $\frac{1}{100}$ p. c. de ces éléments, ou des autres éléments cités par Coster, exclusion qui constitue une opération extrêmement difficile; il affirme, cependant, que l'èlèment 72 n'entrait que pour environ 0,01 p. c. dans la préparation qu'il a étudiée (Chemistry and Industry **42**, 1182, 1923).

CHAPITRE V.

1. Les méthodes de détermination de la teneur en hafnium du zirconium.

1. La spectroscopie quantitative des rayons X.

En raison de la similitude des propriétés chimiques du zirconium et du hafnium, il n'était guère facile de trouver, pour l'élément qui venait d'être découvert, un procédé de dosage purement chimique et suffisamment simple. Nous avons donc cherché à perfectionner l'analyse spectroscopique des rayons X, de façon à pouvoir en tirer profit.

La méthode consiste à placer successivement sur l'anticathode en cuivre de différentes substances contenant l'élément en question. On expose des plaques photographiques aux rayons X qui émanent de ces substances et on les compare les plaques. On trouve des relations entre les quantités de l'élément dosé et l'intensité des raies spectrales correspondantes, les conditions d'expérience (voltage, intensité de courant, durée d'exposition etc.) restant, bien entendu, les mêmes dans tous les cas.

Pareille comparaison représente, cependant, une approximation grossière, car l'intensité des raies peut être très inégale, alors même que les conditions de l'expérience seraient identiques, ce qui n'arrive pas toujours; cette intensité dépend, en effet, de l'épaisseur et de la nature de la couche examinée, des substances qui composent la couche et qui absorbent, en partie, les rayons X, enfin de l'adhé-

rence, plus ou moins parfaite, de la couche à l'anticathode. On peut, toutefois, éliminer ces sources d'erreur en recourant à l'artifice suivant, imaginé par M. Coster:[1] on ajoute à la préparation étudiée une quantité connue d'un élément ayant un nombre atomique voisin de celui de l'élément à doser, et l'on compare les intensités des raies cor-

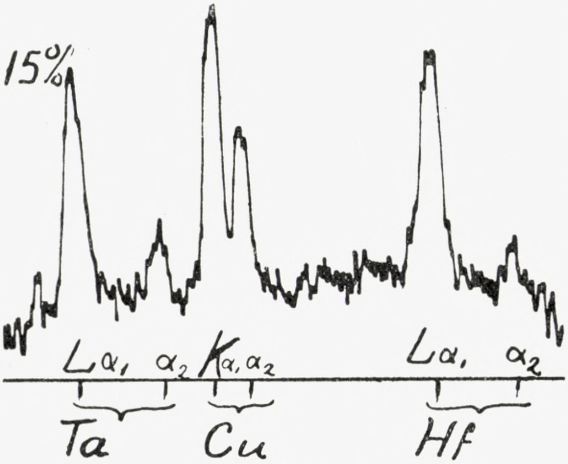


Fig. 12.

respondantes. Dans le cas du hafnium, on adjoindrait une quantité déterminée de tantale ou d'un composé de tantale (l'oxyde, par exemple) et on comparerait les intensités des raies L_{α_1} dues, respectivement, au hafnium et au tantale.

En première approximation, on se contenterait d'une comparaison purement visuelle, mais si l'on cherche une grande précision, on pourra photographier les courbes photométriques.

La figure 12 représente le procédé employé pour déterminer la teneur en hafnium de l'oxyde de zirconium. Les courbes du photomètre, qui y sont reproduites, représentent le noircissement de la plaque photographique; elles

[1] Coster, Chem. News, **127**. 65, 123. Coster and Nishina, Chem. News, **130**, 149, 1925.

ont été obtenues avec le michrophotomètre Moll.[1] La teneur en hafnium semble d'être environ 15 p. c. Les raies du cuivre proviennent du centre de l'anticathode. Les raies K_α du zirconium, en second ordre, qui coïncident sensiblement avec les raies L_α du hafnium, n'ont pu apparaître sur la plaque, la tension utilisée pendant l'exposition étant inférieure aux 18,000 volts qui représentent la tension critique des raies de zirconium.

On a procédé de même pour étudier les propriétés chimiques du hafnium.

Voici un exemple pour l'application de la méthode. En vue d'une détermination de la solubilité du phosphate de hafnium par rapport à celle du phosphate de zirconium, une solution d'un mélange de zirconium et de hafnium fut précipitée par le phosphate de sodium en 11 fractions égales. Dans le mélange initial, la teneur en hafnium était de 4 p. c. environ; à chaque fraction, on adjouta 10 p. c. de l'oxyde de tantale; on procéda, ensuite, à l'examen des spectres des rayons X. La figure 13 reproduit les courbes obtenues par l'application du photomètre aux spectres des fractions 1, 4, et 8. Il en ressort nettement que la solubilité du phosphate de hafnium est sensiblement moindre que celle du phosphate de zirconium.

En vue d'obtenir une plus grande précision, il serait également désirable de prendre, autant que possible, l'élément de comparaison en quantités égales à celles de l'élément étudié. On n'y arrivera, évidemment, qu'après des essais répétés. Nous ferons, d'ailleurs, observer qu'il n'est point nécessaire de relever les courbes photométriques de toutes les plaques. Avec un peu d'assiduité, on parvient facilement à évaluer, à simple vue et sans grandes

[1] W. J. H. Moll, Proc. Phys. Soc. London **33**, 207, 1921.

erreurs, l'intensité relative des raies. D'ailleurs, une différence, même faible, dans le noircissement des raies sera aisément mise à jour, sur la plaque, par l'apparition des différentes raies à des instants correspondant à des phases distinctes du processus de développement.

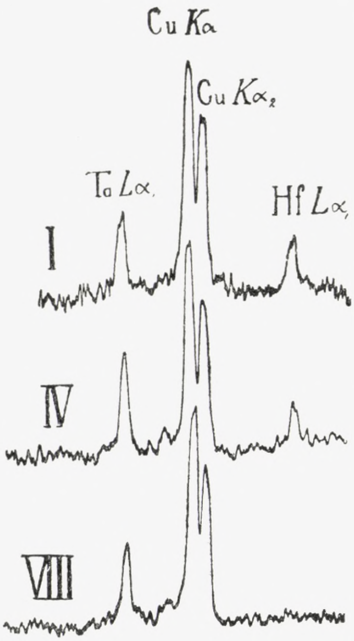


Fig. 13.

Le procédé d'investigation décrit ci-dessus est rapide et donne des résultats exacts quand on s'en sert pour comparer la teneur en hafnium de deux produits ayant la même composition chimique; mais il peut conduire à des conclusions erronées si l'on a affaire à différents composés. Son insuffisance éventuelle doit probablement être attribuée au fait suivant.

Sous l'action des rayons cathodiques, la substance étudiée est dispersée graduellement de l'anticathode, où elle se trouve, la vitesse de dissipation pouvant varier avec la composition de l'échantillon et pouvant, en outre, être inégale, pour la substance à déterminer et la substance qui sert de terme de comparaison.

Il devenait donc nécessaire, pour examiner la teneur en hafnium d'un minéral, de transformer ce dernier en oxyde et d'ajouter à l'échantillon seulement après cette opération la substance servant à la comparaison. Nous avons employé, comme telle, dans toutes nos expériences récentes, l'oxyde de cassiopeïum. Nous avons determiné le rapport des

intensités des raies du cassiopeïum et du hafnium, en ajoutant successivement à l'oxyde de zirconium des quantités connues de HfO_2 et de Cp_2O_3 jusqu'à ce que les raies Cp L-β_2 et Hf L-β_1 eussent présenté les mêmes intensités. Pour arriver à ec but il fallait, à un potential de 20000 V., employer un mélange contenant une part de HfO_2 et 2,5 parts de Cp_2O_3.[1] Les résultats furent des plus satisfaisants, les raies mentionnées ne présentant, sur la plaque photographique, qu'un écart de 0,16 mm, alors que dans nos comparaisons antérieures, l'écart des raies du tantale aux raies du hafnium atteignait 2,1 mm. Il peut arriver, dans ce dernier cas, que les parties de la plaque contenant la raie Hf-Lα_1 aient à subir une exposition différente de celle des parties contenant la raie Ta L-α_1; il en résulte une estimation erronée de la teneur en hafnium. Dans le cas des raies Hf L-β_1, et Cp L-β_2, une pareille erreur est fort improbable.

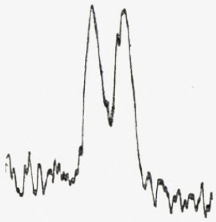


Fig. 14.

La courbe photométrique de la fig. 14 se rapporte à une plaque qui contenait ces deux dernières raies et représentait la teneur en hafnium du zirconium extrait du minéral naégite. Comme nous y avions ajouté 18 p. c. de Cp_2O_3, et le rapport entre les intensités des deux lignes étant égal, 2,5 parties de Cp_2O_3 correspondent à une partie de HfO_2, on conclut que le ZrO_2 extrait du mineral contient 7 p. c. de HfO_2.

Chaque fois que nous avons eu à évaluer la teneur en

[1] Pour l'oxyde de tantale noir (TaO_2?), ce coefficient se trouvait égal à l'unité si l'échantillon étudié consistait essentiellement en ZrO_2 et HfO_2. La plus part des échantillons historiques ont été étudiés d'après cette méthode (voir p. 117). De même, nous avons employé cette méthode dans le controle de l'effet de séparation obtenu par les différents procédés (voir p. 91).

zirconium de préparations concentrées de hafnium, nous avons choisi l'yttrium comme élément de comparaison et nous avons comparé la raie Y-L-β_1 à la raie Zr-L-α_1. Si l'on ajoutait à l'oxyde de hafnium des quantités égales de Y_2O_3 et de ZrO_2, les lignes correspondantes à Y et à Zr apparaissaient avec une intensité relative de 2,1.

D'autres procédés commodes pour doser le hafnium contenu dans le zirconium consistent à évaluer le rapport $\frac{Zr(SO_4)_2 + Hf(SO_4)_2}{ZrO_2 + HfO_2}$, ou le rapport $\frac{(NH_4)_4ZrF_6 + (NH_4)_2HfF_6}{ZrO_2 + HfO_2}$ ou, encore la teneur en ammoniac du fluorure double. La mesure des densités des oxydes ou des autres composés constitue, elle aussi, un moyen pratique pour la détermination de la quantité de hafnium entrant dans le mélange des deux éléments.

2. Analyse du sulfate.

En déterminant la valeur du rapport entre le poids du sulfate et le poids de l'oxyde, on a trouvé respectivement 89,6 et 89,7 pour le poids atomique du zirconium débarrassé du hafnium; ce poids a été trouvé égal à 92,7 et 92,3 avant l'éloignement du hafnium dont la teneur, d'après les résultats des mesures par les rayons X, était de 3 à 4 p. c.[1] Des évaluations de ce genre sont faciles à faire, mais elles manquent de précision.

3. Analyse des fluorures doubles d'ammonium.

Un autre procédé de détermination de la teneur en hafnium, commode et expéditif, consiste dans la détermina-

[1] Hevesy, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **56**, 1515, 1923. Le même procédé a été récemment utilisé par MM. E. et G. Urbain (C. R. **178**, 265, 1924), lorsqu'il s'est agi de déterminer la teneur en hafnium du zirconium provenant de différents minéraux. On pourra consulter aussi les remarques faites, à ce sujet, par Hönigschmid, Zintl et Gonzàlez (Zs anorg. Chem. **139**, 294, 1924).

tion du rapport entre le fluorure double et l'ammoniac contenu dans le composé. En voici des exemples.

a. Analyse du $(NH_4)_2HfF_6$.

Après avoir séché le sel à 60° et l'avoir pesé, on a déterminé sa teneur en ammoniac par destillation. On a trouvé ainsi 0,1149 pour la valeur du rapport de l'ammoniac au sel; il s'ensuit que la préparation contient 73,4 p. c. de HfO_2 et 26,6 p. c. de ZrO_2.

b. Analyse du $(NH_4)_3HfF_7$.

Appliqué à la même substance transformée en heptafluorure, l'analyse a donné les résultats suivants:

Rapport $\frac{\text{ammoniac}}{\text{sel}}$ 0,1534 correspondant à 73,5 p. c. de HfO_2 et 26,5 p. c. de ZrO_2

Rapport $\frac{\text{oxyde}}{\text{sel}}$ . . . 0,5344 correspondant à 73,6 p. c. de HfO_2 et 26,4 p. c. de ZrO_2

4. Les mesures de densité.

Considérations générales sur la densité de l'oxyde de zirconium.

Les nombreuses déterminations de la densité du ZrO_2 qui ont été faites, ont donné des valeurs comprises entre 5,45 et 5,89; des écarts aussi grands ont été enregistrés dans les mesures des densités d'autres oxydes, et leur explication présente un intérêt général. On avait supposé, tout d'abord, que les oxydes en question possédaient des variétés allotropiques de densités distinctes; on en déduisait que les oxydes obtenus par des procédés différents, n'étant que des mélanges de ces diverses variétés, devaient forcément avoir des densités inégales. Cette explication s'est trouvée, cependant, en défaut dans le cas des oxydes Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, Co_3O_4, NiO, MgO, ZnO, CuO et SnO_2, ainsi que l'ont

prouvé les recherches faites récemment par Hedwall [1] sur la structure crystalline de divers oxydes. On a préparé les oxydes par des procédés variés et on a comparé leurs densités à celles des oxydes naturels; on s'est constamment trouvé en présence du même diagramme de rayons X, ce qui prouve de façon éloquente que les différences de densité des diverses préparations ne peuvent être attribuées, dans le cas actuel, à la présence de mélanges distincts, composés de variétés allotropiques. On dirait plutôt que ces différences sont dues soit à la présence, en quantités considérables, de matières amorphes que l'analyse par rayons X ne peut révéler, soit à des vides existant dans la matière pulverulente constituée par les oxydes calcinés. On devrait donc considérer comme valeur vraie la valeur la plus grande. C'est celle-ci qui doit être la plus voisine de la densité »réelle« que donnent les mesures basées sur l'examen de la structure au moyen des rayons X.

Dans le cas de Fe_2O_3, Hedvall détermina la structure de l'oxyde préparé en produisant l'ignition des composés du fer à la température 600—700°. Après avoir été porté à la température de 1150°, l'oxyde présenta un accroissement considérable de densité ainsi qu'une altération de la couleur; il devint, en même temps, »insoluble« dans les acides, mais la structure des cristaux resta ce qu'elle était. On n'a pas examiné le ZrO_2. Pour cette raison il sera impossible de décider si les écarts de densité observés dans les différents oxydes de zirconium que l'on avait obtenu

[1] Arkiv für Kemi, Mineralogi och Geologie 8, Nr. 11, 1921; voir aussi M. Le Blanc et K. Richter, Z. phys. Chem. **107**, 357, 1923.

L'examen aux rayons X des oxydes de plomb jaunes et rouges, fait par Kohlschütter et Scherrer [Helvetia Chimica Acta VII, 334, 1924], a prouvé qu'il s'agissait effectivement de variétés allotropiques.

de composés distincts, sont dus à l'existence de différentes variétés allotropiques ou non.

Détermination de la densité des oxydes de zirconium et de hafnium.

Le pycnomètre utilisé durant cette recherche avait un volume de 10,0599 cm. cubes. On pesa d'abord le pycnomètre vide, ensuite le pycnomètre chargé d'une faible quantité d'oxyde (1 à 4 gramme); enfin, on détermina le poids de l'appareil avec son contenu d'oxyde et d'eau. Le pycnomètre contenant l'oxyde fut rempli d'eau à environ 15° (dans le vide), par l'intermédiaire d'un tube capillaire, et placé pour quelques heures dans un thermostat que l'on maintenait à la température de 20°.

On a enregistré les valeurs suivantes[1]:

A. ZrO_2, obtenu du sulfate normal

Densités: 5,73, 5,74, 5,72; moyenne 5,73

B. HfO_2, obtenu du sulfate normal

Densités: 9,70, 9,66, 9,69; moyenne 9,68

Connaissant les densités des deux oxydes, on pourra calculer en p. c. la quantité de HfO_2 faisant partie du mélange, d'après la formule

$$x = \frac{d - 5,73}{0,0394},$$

d étant la densité à 20° du mélange des oxydes.

Partant des sulfates, nous avons préparé les oxydes en éliminant à 400° l'excès d'acide sulfurique et en calcinant le sel d'abord à une température d'environ 500°, et ensuite à 1000°. On avait soigneusement purifié l'oxyde de hafnium en effectuant des cristallisations répétées de l'oxychlorure, en transformant celui-ci en sulfate et en

[1] Hevesy and Berglund, J. Chem. Soc. **125**, 2373, 1924.

faisant subir à ce dernier une hydrolyse; on transformait alors, à nouveau, le sulfate obtenu en sulfate normal et on reprenait l'opération.

M. Hönigschmid, qui nous a offert l'oxyde de zirconium, l'avait d'abord purifié avec soin, en vue de déterminer le poids atomique du zirconium; il s'était servi de procédés analogues à ceux décrits plus haut. Nous avons reconnu que la dite préparation était pratiquement dépourvue de hafnium.

Afin de déduire des mesures de densité la teneur en hafnium, il est nécessaire de suivre exactement la même voie dans la préparation des oxydes. On obtient alors, pour la densité, des valeurs constantes; c'est ainsi, qu'en transformant de nouveau l'oxyde (d = 5,73) en sulfate, et en calcinant ce composé, on obtena un oxyde de densité 5,75.

On arrive à des valeurs plus faibles, quand on prépare l'oxyde en partant du sulfate basique ou de l'oxychlorure. Voici le tableau des valeurs obtenues.

	$d_{20°}$	moyenne
ZrO_2 obtenu de l'oxychlorure de zirconium	5,66, 5,67, 5,67	5,67
ZrO_2 obtenu du sulfate basique	5,75, 5,75, 5,79, 5,78	5,77
» » du sulfate normal	5,90, 5,85, 5,90	5,88

L'oxyde qui a servi à ces mesures contenait 3 p. c. de HfO_2. On avait préparé le sulfate basique en maintenant la solution, de 5 p. c. du sulfate normal pendant quelques jours, à la température de 40°.[1] Les valeurs contenues dans le tableau ci-dessus expliquent suffisamment les écarts existants entre les densités de l'oxyde de zirconium données par les différents auteurs. C'est ainsi que Venable et Bell[2], partant de l'oxychlorure, ont trouvé 5,49, alors

[1] O. Hauser, Z. anorg. Chem. **45**, 194, 1905.

[2] Venable and Bell, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1598, 1917.

que NILSON et PETERSON[1], donnent une valeur bien plus grande (5,85) à la densité de leur oxyde de zirconium, obtenu par ignition du sulfate.

Nous avons voulu vérifier l'exactitude de la méthode des densités appliquée à la détermination de la teneur en hafnium et, à cet effet, nous avons comparé les densités de trois préparations dont l'une, déjà citée, était entièrement purgée du hafnium, l'autre consistait en un oxyde de zirconium à 1 p. c. de HfO_2 et la troisième en ZrO_2 avec 3 à 4 p. c. de HfO_2. Voici les valeurs que nous avons trouvées:

HfO_2 (en p. c.)	Densités			Moyenne
0	5,73,	5,72,	5,74	5,73
1	5,77,	5,78,	5,76	5,77
3	5,85,	5,90,	5,90	5,88

En examinant ces valeurs de la densité, on distingue nettement les différentes teneurs en hafnium. Au cours d'une cristallisation fractionnée, on pourra donc suivre la marche du processus de la séparation du hafnium, dans le mélange, en procédant à des mesures de densités. Ainsi les densités respectives 8,67, 7,51, 6,18 des fractions I, VI et XIII d'une cristallisation correspondent à 75, 45 et 11 p. c. d'oxyde de hafnium.

On peut également, suivre le progrès obtenu pendant la marche de la cristallisation en déterminant les densités des fluorures doubles. Un menu cristal suffit aux mesures, quand on emploie le procédé de flottation. Malheureusement, ce procédé de contrôle ne s'applique pas aux préparations de hafnium concentrées, à défaut d'un liquide suffisament dense pour permettre de surnager à d'aussi lourds cristaux.

[1] NILSSON and PETERSON, Ber. **13**, 1460, 1880.

Il est déjà difficile de trouver, pour le zirconium, une réaction chimique qui soit caractéristique; à plus forte raison, doit-il en être ainsi lorsqu'il s'agit de trouver une réaction chimique qualitative opérant sur le hafnium, mais laissant indifférent le zirconium. Aussi les micro-réactions, pratiquées au laboratoire d'Emmich, n'ont pas donné de résultat.[1]

[1] F. Steidler, Mikrochemie, **2**, 81, 1924.

CHAPITRE VI.

Méthodes suivies pour séparer le hafnium du zirconium.

1. Cristallisation des fluorammoniates et des fluorpotassiates.

Pour séparer le hafnium du zirconium, nous nous sommes, d'abord, servis de la cristallisation du fluorure double de potassium ; par la suite, quand nous avons eu affaire à des quantités de minéraux plus considérables, nous avons abandonné cette méthode et nous avons procédé par cristallisation du sel d'ammonium correspondant.[1] Ce composé, dont la solubilité est environ quinze fois plus elevée que celle du sel de potassium, est très stable; on peut donc opérer dans des cristallisoirs en porcelaine sans que ceux-ci en soient aucunement attaqués; on obtient de beaux cristaux. Pour les préparer on traite d'abord le minéral pulverisé par de l'acide chlorhydrique concentré en vue de le débarrasser du fer et d'autres impuretés solubles qu'il pourrait contenir. Le minéral, ainsi purifié, est mélangé en petites doses, à du fluorure acide d'ammonium en fusion, contenu dans un vaste creuset de platine.

Dans le cas de l'alvite, minéral de zirconium, on a constaté qu'une partie du zirconium et du hafnium contenus est dissoute par l'acide hydrochlorique concentré; on a donc dû, dans la préparation du sel double d'ammo-

[1] Hevesy and Thal Iantzen, Chem. News. **127**, 353, 1923.

nium, procéder par les deux opérations successives que voici :

(a) On fit fondre la fraction insoluble dans l'acide chlorhydrique, en présence d'un poids sensiblement quadruple d'acide de fluor hydrate de fluorure ammonique ;

(b) la solution acide chlorhydrique fut évaporée à sec, ce qui rendait la silice insoluble, après quoi, le mélange $ZrOCl_2 + HfOCl_2$ fut extrait, à froid, avec de l'eau, et soumis à la cristallisation qui le débarrassait du fer et des autres impuretés ; il fut converti ensuite en fluorure double d'ammonium et de zirconium resp. d'ammonium et de hafnium.

Nous donnons ci-après une description détaillée du traitement qu'on fit subir à la portion (a).

Après avoir fait fondre le minéral avec du fluorhydrate de fluorure ammonique, on le lavait à plusieurs reprises par de l'eau bouillante ; celle-ci dissolvait le zirconium, le hafnium, le titanium, le niobium, le tantale, le vanadium, le germanium, le fer et le manganèse. Quelques-uns de ces éléments ne s'y trouvaient qu'en proportions minimes ; l'eau dissolvait également des quantités considérables de fluosilicates ammoniaques. Mais le thorium, homologue supérieur du hafnium, de même que les terres rares contenues dans l'échantillon, restaient insolubles, mélangés à une partie, non attaquée, du minéral et à certains composés insolubles des fluorures de zirconium et de hafnium, tels que les sodiates.

En faisant refroidir la solution désignée dans le schéma ci-contre par I, 1, on obtient la cristallisation de la plus grande partie des fluorures doubles, fournissant les cristaux représentés par II, 1 et une eau mère I, 2. L'étape suivante consiste en la dissolution de II, 1 dans de l'eau bouillante,

ce qui donne, après refroidissement, les cristaux III, 1 et l'eau mère II, 2. A ce moment, on évapore partiellement l'eau mère I, 2 qui fournira, après refroidissement, les cristaux II, 2 et l'eau mère I, 3. L'eau mère II, 2 est utilisée

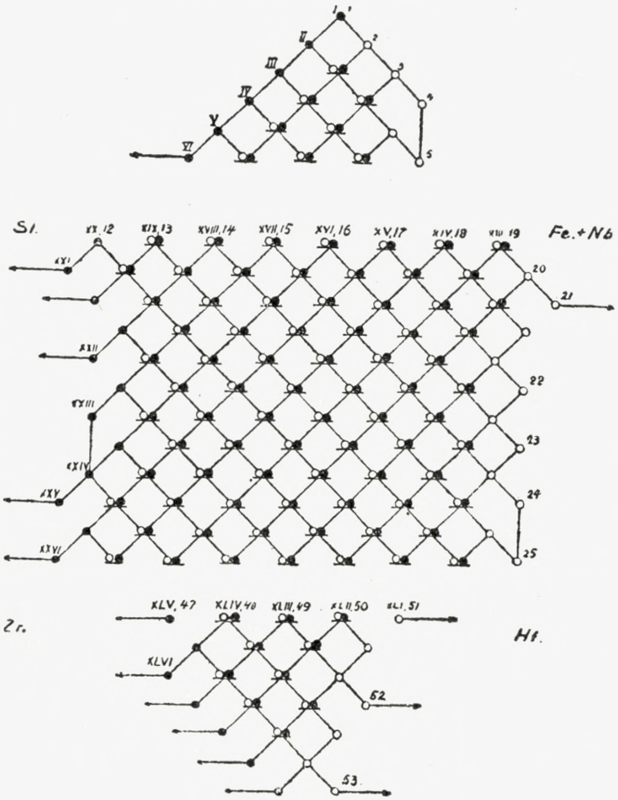


Fig. 15.

pour dissoudre les cristaux II, 2. Les étapes successives de la cristallisation se trouvent indiquées dans le diagramme ci-contre, les cercles noirs désignant les cristaux, les cercles blancs représentant les eaux mères.

Les premières fractions étaient constituées, pratiquement, par du fluosilicate ammonique. A mesure que l'on

avance dans le schéma, on voit diminuer la proportion (en p. c.) de ce composé; la fraction XXXV/29 était composée, pratiquement, de sel de zirconium pur, avec une teneur en hafnium d'environ 2 p. c.

Ce n'est qu'à partir de la fraction XLIII/45 que la proportion de hafnium augmente de façon notable; elle atteint, en effet, 9 p. c. dans les fractions cristallisées.

La plupart de ces fractions, obtenues par le procédé décrit, étaient pratiquement dépourvues de hafnium, la majeure partie de celui-ci restant dans les eaux-mères sous une forme assez concentrée. La première fraction d'eau mère prélevée était celle représentée par V, 11. Elle comprenait surtout des impuretés très solubles (fluorures doubles de fer, de manganèse et de niobium et 4 à 5 p. c. de sel de hafnium). La fraction XIII/21 contenait encore près de 10 p. c. d'impuretés, en même temps que 20 p. c. de ZrO_2 et 70 p. c. de HfO_2. Quant à la fraction XXXVI/48, elle contenait du hafnium avec des traces de zirconium; il s'y trouvaient, en outre, des traces de titanium, de niobium et de manganèse, ainsi que des traces minimes de vanadium et de germanium. La présence de ces vestiges d'éléments était décelée à l'aide de la spectroscopie optique. La fraction XLI/51 contenait 95 p. c. de hafnium.

Quand on chauffe, avec précaution, un mélange de fluorures doubles de hafnium et de niobium, en le traitant ensuite par de l'eau bouillante et du fluorure acide d'ammonium, on dissout uniquement le sel de hafnium. Nous avons fréquemment tiré profit de cette circonstance pour éliminer, de nos préparations, le niobium. (Comp. aussi p. 37.)

Au début, les cristallisations du fluorure d'ammonium ont donné des résultats très inégaux. Quand on faisait

fondre le minéral en présence d'un excès de fluorhydrate de fluorure ammonique, on obtenait le composé $(NH_4)_3ZrF_7$ et le composé correspondant de hafnium, de solubilités très voisines (comp. p. 40). Il a été constaté, au cours des expériences, que pour assurer une séparation relativement rapide du hafnium et du zirconium, il fallait convertir d'abord ces composés en $(NH_4)_2ZrF_6$ et en $(NH_4)_2HfF_6$ et les séparer ensuite par des cristallisations répétées. Ce n'est qu'après ébullition prolongée de la solution que l'on parvient à convertir l'heptafluorure en hexafluorure; c'est ce qui explique la contradiction des résultats. En chauffant la solution du premier sel et en prolongeant les cristallisations, on obtenait une proportion plus considérable du dernier sel; la cristallisation donnait, dans ces conditions, un rendement meilleur que celui obtenu par une cristallisation rapide, laquelle ne convertissait en $(NH_4)_2ZrF_6$ qu'une faible portion de $(NH_4)_3ZrF_7$.

En cristallisant le hexafluoride, nous avons réalisé des séries de séparation nombreuses. Fig. 16 montre le contenu de hafnium dans les differentes phases des deux dernières séries de séparation effectuées. Les points noirs se rapportent à la dernière, les cercles à l'avant dernière série, En abcisse, on a porté le nombre de la fraction, en ordinate le contenu en hafnium. La substance initiale était 2,7 resp. 4,5 kg de hexafluorure de zirconium, contenant 4 p. c. resp. 5 p. c. de hafnium. Les fractions moins solubles éliminées au cours du procès de séparation contenaient moins de 0,5 p. c. de hafnium. Le fait, que les points relatifs aux deux expériences se trouvent sur la même courbe, prouve que les résultats des cristallisations se laissent reproduire assez exactement.

Dû à la petite concentration du hafnium dans la sub-

stance initiale, les dernières fractions seront assez parcimonieuses comparées avec les fractions initiales. Pour cette

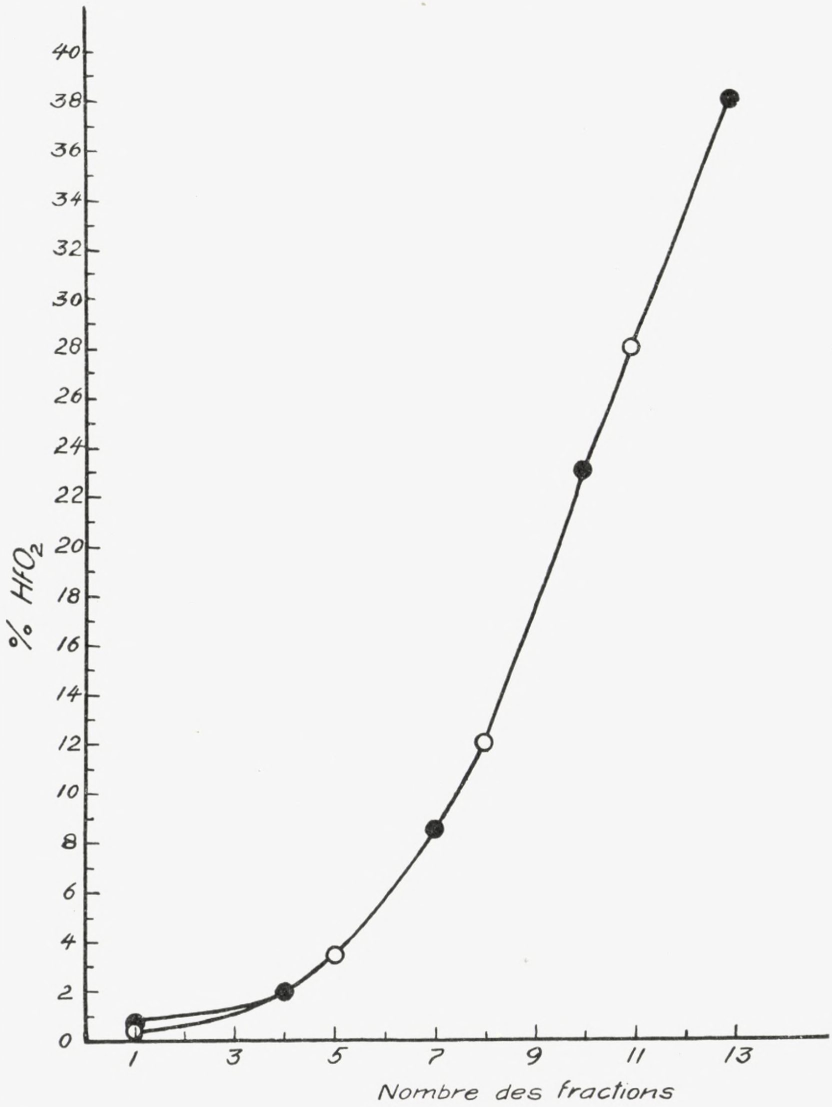


Fig. 16.

raison il parut avantageux et commode de remplacer l'ammonium, dans le sel double, par le potassium, parce que

le sel de potassium est beaucoup moins soluble que le sel d'ammonium. Aussi la différence relative des solubilités des sels doubles du zirconium et du hafnium est elle plus accentuée dans le cas composés de potassium.

Pour nos premières expériences, nous avons pris quelques grammes de zircon norvégien. Par la suite, nous avons effectué nos préparations avec du minéral alvite, dont une portion nous avait été offerte par le professeur Goldschmidt d'Oslo; nous avons fait venir le reste de Krågerö (Norvège). Tout dernièrement, nous avons entrepris le traitement de grandes quantités de zircon, séparé de monazite et de malacon (comp. p. 20).

En outre, nous avons essayé la séparation, par cristallisation, de divers sels complexes de cobalt et nous avons obtenu la concentration du hafnium dans l'eau mère; cette concentration était particulièrement intense dans le cas des luteohexafluorates.

2. Cristallisation des oxalates.

Il est intéressant de comparer la façon dont se comportent les oxalates de zirconium et les oxalates de hafnium, le zirconium étant très soluble dans un excès d'acide oxalique, alors que le thorium ne l'est que faiblement. On pourrait s'attendre à voir le hafnium occuper, sous ce rapport, un rang intermédiaire, puisqu'il se trouve placé entre le zirconium et le thorium dans la quatrième rangée verticale du système périodique. Il n'en est, cependant, rien, et l'on est conduit à constater, de nouveau, que la similitude entre le hafnium et le thorium est insignifiante, comparée à celle qui existe entre le hafnium et le zirconium; nous avons pu remarquer que la solubilité de

l'oxalate de hafnium est légèrement supérieure à celle de l'oxalate de zirconium; la différence est, d'ailleurs, très faible. Ainsi, la solubilité de l'oxalate complexe, de même que celle du fluorure du hafnium, dépasse légèrement la solubilité des composés du zirconium et est bien supérieure à celle des composés du thorium.

A. Cristallisation de l'oxalate complexe.

Dans une première expérience, on a dissout 1 mol. de $Zr(OH)_4$ contenant 1 p. c. de $Hf(OH)_4$ dans 3 mol. d'acide oxalique; la solution fut placée dans un dessiccateur à vide, chargé d'acide sulfurique. L'examen des 1re et 3e fractions cristallisées a prouvé que dans la première fraction, la teneur en hafnium atteignait, à peu de chose près, 1 p. c., tandis que dans la troisième, elle était légèrement supérieure à 1 p. c.

Dans une autre expérience, une solution bouillante d'acide oxalique fut saturée de $Zr(OH)_4$ contenant 1 p. c. de $Hf(OH)_4$; la solution fut abandonnée dans un dessiccateur à vide, comme dans la première expérience. Les deux premières fractions consistaient surtout en acide oxalique. La troisième, que l'on avait fait cristalliser deux fois en solution aqueuse, accusait une teneur en hafnium inférieure de très peu à 1 p. c.; dans la septième, la teneur dépassait de très peu 1 p. c.; la cinquième fraction, qui occupait le milieu de la série, présentait une teneur en hafnium intermédiaire entre celles des 3e et 7e fractions. Les cristaux prismatiques faisant partie de la troisième fraction avaient la composition discutée par Venable et Baskerville[1], à savoir $Zr(C_2O_4)_2 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 8H_2O$. La dernière fraction contenait, cependant, des cendres en quantité moindre que ne

[1] J. Amer. Chem. Soc. **20**, 321, 1898.

le faisait prévoir la formule ci-dessus. La cristallisation, dans l'eau, de ce composé détermina une altération dans le même sens.

Au lieu d'entreprendre la cristallisation fractionnée de l'oxalate complexe, nous avons tenté de le précipiter par fractions, en ajoutant de l'acide oxalique à une solution d'oxychlorure, ou de nitrate de zirconium. Par ce procédé, on obtenait un précipité gélatineux, auquel nous avons appliqué la séparation centrifuge. Dans de semblables cas, la précipitation fractionnée présente des difficultés, le précipité obtenu devenant facilement ou trop abondant, ou absolument nul.

Finalement, nous avons mêlé à des nitrates de zirconium, contenant du hafnium, un mélange de nitrates de terres rares, riches en yttrium et en cérium; nous avons ajouté à ce mélange un excès d'acide oxalique. On pourrait supposer qu'au cours de l'opération, une certaine quantité de zirconium et de hafnium serait entraînée par les terres rares; l'examen du filtrat, après précipitation, devait, d'ailleurs, montrer lequel des deux oxalates avait été entraîné dans des proportions plus grandes, autrement dit, lequel des deux oxalates était le moins soluble. [1] On a constaté dans la liqueur filtré une altération, bien qu'excessivement légère, du rapport initial Zr/Hf, en faveur du hafnium. Il est donc permis d'en conclure que l'oxalate de hafnium présente une solubilité un peu plus accentuée que l'oxalate de zirconium. En outre, il ressort de cette expérience que, dans le cas de terres rares purifiées de zirconium au

[1] A titre de comparaison, nous renvoyons aux recherches faites par F. Paneth (Phys. Zs. **15**, 924, 1914) sur l'occlusion des éléments radioactifs dans les réactions par précipitation et les remplacements des ions à la surface d'une particule. Il en résulte avec évidence que l'occlusion des composés et leur solubilité sont des phénomènes connexes.

moyen d'acide oxalique[1], un produit absolument dépourvue de zirconium[2] sera, à coup sûr, également privée de hafnium.[3]

3. Cristallisation des oxalates doubles d'ammonium et de potassium.

On a dissout 1 mol. d'hydroxyde de zirconium dans 4 mol. d'acide oxalique et on a neutralisé la solution par de l'ammoniac. On a, ensuite, fait cristalliser les fractions obtenues par évaporation dans un dessiccateur à vide, d'après le schéma suivant (fig. 17).

Les fractions designées par de petites astérisques sont celles soumises à l'analyse par les rayons X. Un seul astérisqne indique la fraction la plus riche en hafnium, deux astérisques signifient que la teneur en hafnium était légèrement inférieure; trois signifient que les fractions considérées ont été reconnues moins riches en hafnium que ne l'était la substance initiale. On voit que l'eau mère présentait une certaine concentration en hafnium. L'analyse chimique du

[1] G. Urbain, *C. R.* **152**, 141, 1911.

[2] G. Urbain et A. Dauvillier, *Nature* **111**, 218, 1923.

[3] A ce propos, nous citerons les remarques de M. B. Brauner (Chem. and Ind. **42**, 885, 1923): Messrs. Coster and Hevesy always speak of their »hafnium« as being an analogue of zirconium, but they never say that its higher analogue is thorium and it must possess properties lying between the two elements

IV.	Zr	Ct-Hf	Th
	90	180	232

But we must not forget that Th being more positive is quantitatively precipitated as oxalate.

The chief »chemical argument« of Coster and Hevesy against Urbain is that the solutions of Hf are not precipitated by oxalic acid. It may be that in certain circumstances it is true of the pure salt solutions (see the analogous behaviour of Zr), but if they conclude that the fraction in which celtium was found by Urbain were purified by precipitation with oxalic acid and could not therefore contain any element 72, they are perfectly wrong. An element having the properties between Zr and Th must be precipitated by oxalic acid when other rare earths are present and will go down with them into the precipitate. So this great and heavy »chemical« argument disappears like fog.

composé cristallisé dévoila une teneur en zirconium dépassant celle qui correspond au composé tel qu'il est défini par VENABLE et BASKERVILLE [1] et par d'autres auteurs; la formule de ce composé est, en effet, $[Zr(C_2O_4)_4](NH_4)_4$. [2]

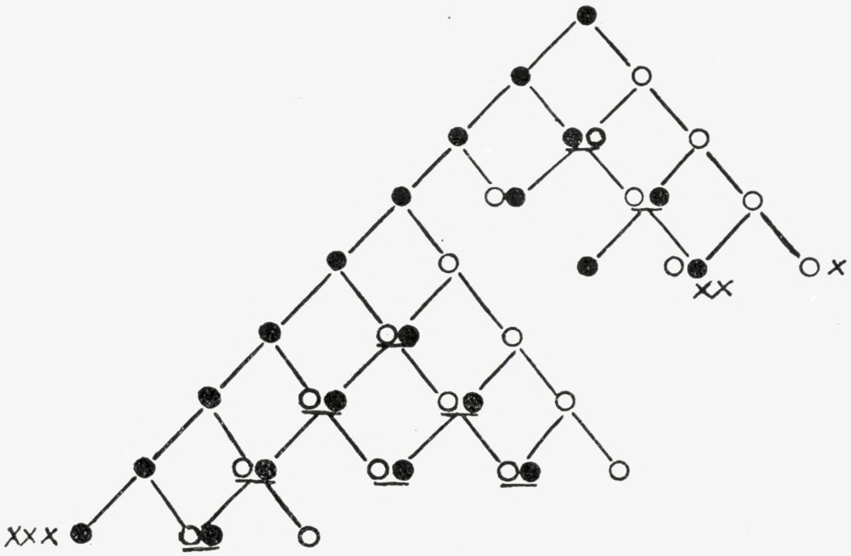


Fig. 17.

Des résultats analogues ont été obtenus dans la cristallisation du sel double de potassium; la séparation des sels de hafnium et de zirconium obtenue par le procédé était cependant moins prononcée.

4. Cristallisation des sulfates doubles de potassium et d'ammonium.

Premier procédé. On a mélangé une solution de 40 gr. de $Zr(SO_4)_2$, contenant environ 3 p. c.[3] de $Hf(SO_4)_2$ dans

[1] J. Amer. Chem. Soc. **19**, 12, 1897.

[2] Selon WERNER (»Neuere Anschauungen aus dem Gebiete der anorganischen Chemie«. Braunschweig 1913, p. 136), on se trouve en présence d'un sel oxalique où l'acide oxalique résiduel prend seulement une position coordinative: $Zr(OCOCOONH_4)_4$.

[3] Par pourcentages de hafnium on entend les pourcentages de HfO_2 dans $ZrO_2 + HfO_2$.

80 cm^3 d'eau, avec 76 grammes de $KHSO_4$ dissouts dans 120 cm^3 d'eau. En laissant reposer cette solution dans un déssiccateur, on obtient une cristallisation progressive en aiguilles blanches d'aspect soyeux; on sait, depuis les recherches de Rosenheim et Pinsker[1], que ces cristaux sont composés de $K_4Zr(SO_4)_4 \cdot n\,H_2O$, le coefficient n variant de 2 à 7. Le composé ainsi préparé fut dissout dans de l'eau; quatre fractions cristallisèrent d'après le schéma suivant, où les petits cercles noirs indiquent la fraction crystallisée et où les cercles blancs marquent une eau-mère. La dissolution des cristaux dans de l'eau chaude donna

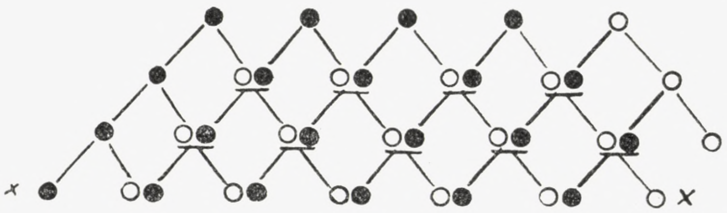


Fig. 18.

un solution claire que l'on refroidit par de la glace; le sel, peu soluble à froid, forma des cristaux. Le sulfate double normal de potassium et de zirconium, qui avait été préparé au moyen d'une solution d'acide sulfurique ($KHSO_4$), subit une hydrolyse partielle quand on le dissout dans l'eau; si l'on répète cette dernière opération, le phénomène d'hydrolyse augmente, la composition se rapprochant, de plus en plus, de la composition du sel potassique $K_2(Zr_4(OH)_8(SO_4)_5)$ $8\,H_2O$, qui dérive de l'acide zirconsulfurique complexe.[2]

On calcina alors celles des fractions qui sont désignées par des astérisques (voir Fig. 18), on enleva le sulfate de potassium avec de l'eau et on soumit l'oxyde de zirco-

[1] Zs. anorg. Chem. **106**, 9, 1919.

[2] O. Hauser et H. Herzfeld, Zs. anorg. Chem. **106**, 8, 1919.

nium restant, à l'examen spectroscopique par les rayons X, après l'avoir mélangé avec de l'oxyde de tantale. L'examen dévoila dans l'eau mère une concentration de hafnium certaine, bien que légère (voir Fig. 19 et 20).

Second procédé. Quarante grammes de la même sub-

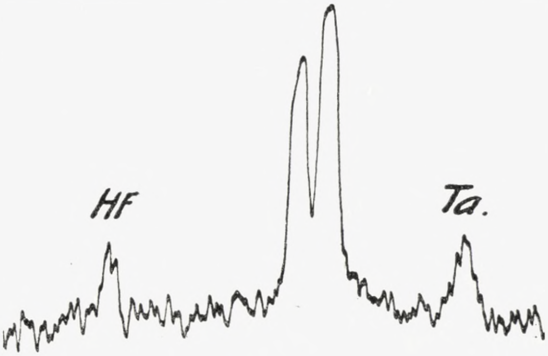


Fig. 19.

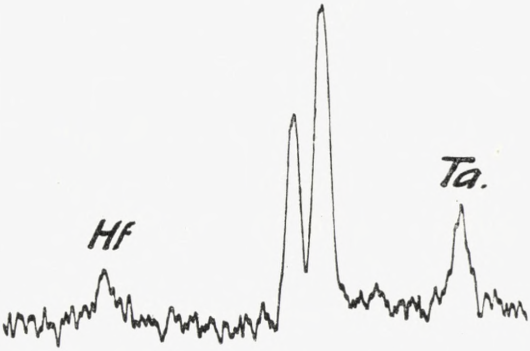


Fig. 20.

stance que celle employée lors du premier procédé furent dissoutes dans 80 cm^3 d'eau et mélangées avec une solution composée de 56 grammes de sulfate d'ammonium et de 100 cm^3 d'eau. Tout d'abord, on obtint des cristaux en forme d'aiguille ayant, suivant ROSENHEIM et PINSKER [1], la composition $(NH_4)_4(Zr_4(OH)_8(SO_4)_6) \cdot 14\,H_2O$; on constata

[1] l. c.

en même temps une augmentation en acide sulfurique, due à la dissociation hydrolytique. Ensuite apparurent des croûtes rigides formées de prismes et ayant la composition $(NH_4)_4[Zr(SO_4)_4]5H_2O$; ces croûtes, dont le schéma de cristallisation est donné ci-après (voir Fig. 21), étaient, également, très solubles à froid; leur solution, chauffée, présentait relativement aux composés potassiques des tendances à l'hydrolyse plus marquées. On s'arrêta donc à 40°. Le sel obtenu est encore très soluble à froid; on a donc eu recours à la glace pour amener la cristallisation des solutions qui

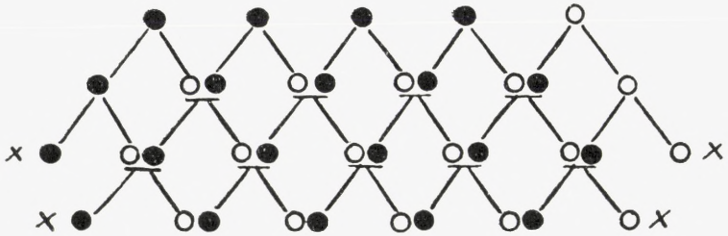


Fig. 21.

avaient été saturées à chaud. De même que dans le cas des sels de potassium, l'hydrolyse, suivie de la formation de sels basiques, allait en s'accentuant à mesure que l'on répétait les opérations de dissolution.

L'analyse des rayons X des fractions désignées par un astérisque a montré que la concentration de hafnium augmentait légèrement dans l'eau mère. On se rend compte que l'on ne peut guère compter sur la cristallisation de ces sels, pour séparer complétement le hafnium du zirconium.

Bien que nous ayons réalisé dix fois la précipitation fractionnée du sulfate par l'alcool, nous n'avons pu constater aucune variation du rapport $\frac{Hf}{Zr}$.

5. Cristallisation de l'oxychlorure.

Le tétrachlorure de zirconium [1] réagit avec l'eau, de même que le font tous les composés normaux, non-complexes, de cet élément. L'oxychlorure de zirconium, ainsi formé, cristallise particulièrement bien dans une solution

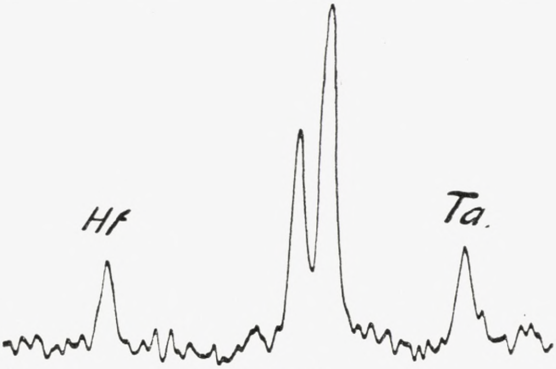


Fig. 22.

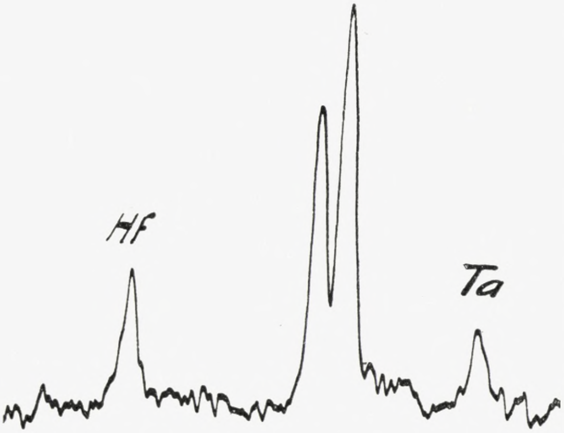


Fig. 23.

d'acide chlorhydrique. Il est à peu près insoluble à froid et très soluble dans l'acide chlorhydrique chaud; on l'a souvent utilisé pour débarrasser le zirconium du fer et des

[1] Nous avons essayé de séparer le hafnium du zirconium par sublimation des tétrachlorures; on eut des effets peu prononcés. Nous avons démontré cependent que le composé du hafnium était moins volatile.

autres impuretés qu'il aurait pu contenir. Comme sa solubilité à froid est très faible (elle atteint, à peu près, 1 p. c. à 15°) et comme cette solubilité est grande à chaud (50 p. c. à 100°), nous avons préféré à la cristallisation systématique, le procédé qui consiste à préparer de différentes fractions en résolvant les cristaux à plusieurs reprises à chaud et en éloignant chaque fois les eaux-mères ā froid. Partis d'un échantillon contenant 0,8 p. c. de hafnium (voir fig. 22) nous en avons trouvé 1,5 p. c. dans la vingtième fraction (voir fig. 23); les cristaux constituant cette fraction représentaient encore un tiers de la substance primitive. Nous avons préparé l'oxychlorure en dissolvant l'hydroxyde dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le procédé, qui vient d'être décrit, présente le grand avantage de débarrasser le hafnium du fer et des autres impuretés et de le concentrer en même temps.

6. Précipitation fractionnée, par les bases.

On sait, qu'une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium, très diluée, subit une hydrolyse[1], dont on peut se rendre compte de différentes façons, entre autres, par l'accroissement progressif de la conductibilité électrique.

Quand on mélange des solutions, très diluées d'oxychlorure de zirconium et d'ammoniac, on obtient un précipité visqueux qu'il n'est pas possible de filtrer; c'est, probablement un composé basique. De fait, on ne peut transformer ce précipité en oxychlorure, en le traitant par de l'acide chlorhydrique, comme on l'a fait pour l'hydroxyde de zirconium. En opérant avec de l'ammoniac plus concentré on obtient de l'hydroxyde de zirconium directement

[1] R. Ruer, Zs. anor. Chem. **43**, 282, 1905. Voir aussi Wo. Pauli. Die Naturwiss. **12**, 422, 1924.

au lieu du chlorure basique. On a donc dissout 4 grammes de $ZrOCl_2 + 8H_2O$, contenant 2 p. c. de $HfOCl_2 + 8H_2O$ dans 500 cm³ d'eau à la température de la glace fondante,

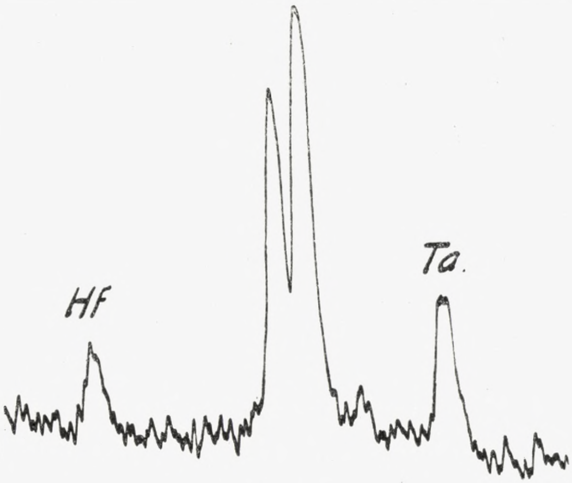


Fig. 24.

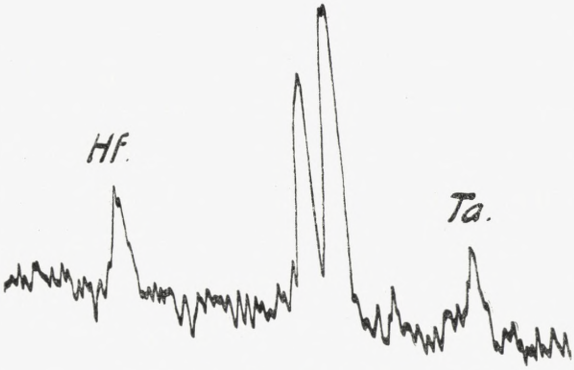


Fig. 25.

et l'on y ajouta, goutte à goutte, 120 cm³ d'une solution ammoniacale à $^1/_4$ de p. c. Après avoir placé la solution sur de la glace et l'y avoir laissée pendant un jour, nous avons récueilli un précipité visqueux, que nous avons centrifugé et qui laissa, après ignition, 350 mg d'oxyde. Une nouvelle addition de 50 cm³ de solution ammoniacale donna de l'hy-

droxyde de zirconium sous forme de précipité se prêtant au filtrage et laissant, après ignition, 650 mg. de ZrO_2. Ce dernier précipité contenait plus de hafnium, que le premier (voir figs. 24 et 25). Le rapport sera environ 1,8 : 1. Une précipitation par l'aniline donna des résultats analogues. La concentration avait varié dans un sens favorable, ce qui nous incita à examiner de plus près la précipitation partielle des composés de l'oxychlorure plus basiques; on trouvera à la page 109 la discussion de cette opération.

Quand il s'était agi de précipiter le K_2ZrF_6 par l'ammoniac, le premier précipité obtenu n'était pas de l'hydroxyde; c'était un mélange d'hydroxyde et de fluorure basique dans lequel ce dernier prédominait toujours si la précipitation avait eu lieu à chaud. Ce précipité ne se laissait pas transformer en oxychlorure, et il dégageait du fluorure d'hydrogène quand il était traité par de l'acide sulfurique. Voici deux exemples de précipitation.

a) On a dissout 15 grammes de K_2ZrF_6 dans 1,2 litres d'eau et on a produit la précipitation par une solution de NH_3 à 0,25 p. c. On n'enregistra l'apparition du premier précipité qu'après avoir ajouté plus de 30 cm^3 de solution ammoniacale. Quinze fractions furent recueillies, en tout; la première donna 6 p. c. de hafnium, après traitement par de l'acide sulfurique suivi de calcination et d'un traitement par de l'eau bouillante, opérations ayant pour but de déterminer la séparation du sulfate de potassium, toujours présent; la quinzième fraction donna, par contre, 9 p. c. de hafnium.

b) On effectua la précipitation à la température de l'ébullition, mais le précipité n'apparut qu'après refroidissement. Le rapport de la teneur en hafnium de la quinzième fraction à celle de la première était de 3 à 2.

7. Précipitation fractionnées des chlorures basiques.

Quand on fait précipiter du $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dissout dans l'alcool, et ajoute à cette solution de l'éther, de l'acétone ou d'autres substances semblables, on obtient un produit amorphe qui est du $Zr_2O_3Cl_2 \cdot 3H_2O$.[1] Quand on fait précipiter partiellement, par l'éther, une solution contenant du $ZrOCl_2 . 8H_2O$ et du $HfOCl_2 . 8H_2O$, le premier précipité est moins riche en hafnium que ne le sont les derniers. Il est donc possible d'obtenir, de cette façon, du hafnium de plus en plus concentré. On s'est servi de 4 grammes d'oxychlorure (teneur de 90 p. c. en hafnium), que l'on a dissout dans 100 cm³ d'alcool de 96 p. c. On prit une fraction en précipitant par addition de 250 cm³ d'éther. On soumit, alors, la solution à l'évaporation jusqu'à ce que son volume fut réduit à 15 cm³ et l'on détermina une nouvelle précipitation en y ajoutant 50 cm³ d'éther; la teneur en zirconium du hafnium, resté en solution, se trouva réduit à moins de 4 p. c. Nous n'avons pas recueilli de précipité en ajoutant de l'éther, ou de l'acétone, à l'oxychlorure dissout dans de l'alcool absolu; ce n'est qu'après addition d'une faible quantité d'eau que le précipité fit son apparition.

L'évaporation de la solution dans un déssicateur à vide donna des cristaux en forme d'aiguilles, négatifs au point de vue optique et à extinction parallèle; leur indices de réfraction étaient respectivement $n(\omega) = 1{,}618$ et $n(\varepsilon) = 1{,}628$, selon les mesures faites par M. Böggild. Peut-être avait on affaire à un oxychlorure de zirconium contenant moins de 8 mol. d'eau; des composés présentant 6, 5, 3 et 2 mol. d'eau ont d'ailleurs été décrits.[2] Au moyen d'une

[1] Endemann, Journ. prakt. Chem. **11**, 219, 1875; Chauvenet, C. R. **154**, 821, 1234, 1912.

[2] Venable, Zirconium and its compounds, New York, 1922, p. 67.

recristallisation de la solution aqueuse, nous avons pu obtenir de l'oxychlorure de hafnium d'aspect pareil à celui de $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ et dont l'indice de réfraction est le même que celui donné à la page 50.

8. Hydrolyse des sulfates.

Quand on fait dissoudre du sulfate neutre de zirconium dans de l'eau, il se produit la réaction $Zr(SO_4)_2 + 4\,H_2O \rightarrow Zr(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ accompagnée d'un fort dégagement de chaleur; diluée convenablement, la solution donne lieu à une préciptation du sel basique $4\,ZrO_2 \cdot 3\,SO_3 \cdot 14\,H_2O$, séparation qui a une certaine importance pour l'industrie du zirconium. C'est ainsi que Marden et Rich[1], se servant de $Zr(SO_4)_2$ extrait de la zircite, ont pu obtenir, par la méthode ci-dessus, un oxyde dont la composition est la suivante:

SiO_2	0,0 p. c.
TiO_2	0,06 »
Fe	0,10 »
ZrO_2	98,4 »

En purifiant le zirconium ainsi qu'il vient d'être dit, on obtient, en même temps, une concentration très légère du hafnium dans les premières fractions.

On se rend compte de la marche suivie, d'après les exemples que voici:

A. On a dissout du $Zr(SO_4)_2$ à 3 p. c. de $Hf(SO_4)_2$ dans quarante parties d'eau, après quoi, on a laissé reposer la solution pendant deux jours, en la maintenant à la température de 40°. Le précipité a des propriétés suivantes: α) il contient dans notre cas un quart de la substance dissoute; β) il peut de nouveau être converti en sulfate après

[1] Bureau of Mines Bull. 186. Washington 1921.

traitement par de l'acide sulfurique et après avoir été porté à la température de 450°; γ) il contient du hafnium en

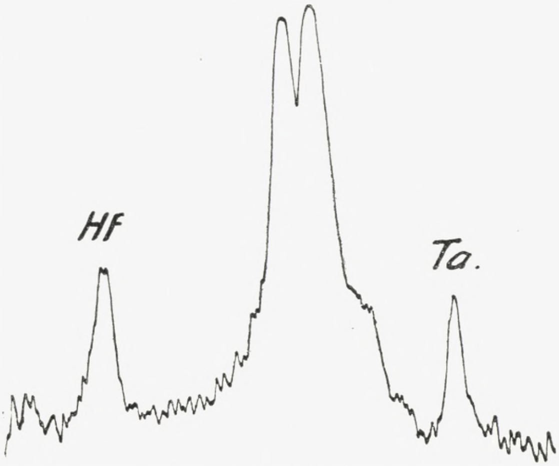


Fig. 26.

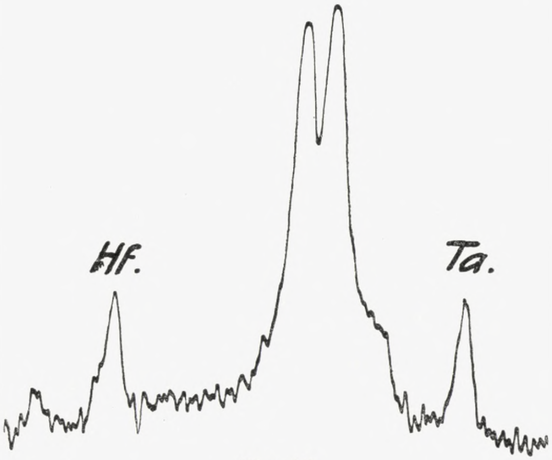


Fig. 27.

quantité légèrement supérieure à celle que renfermait la substance primitive.

On évapora la solution restant après la formation du précipité décrit, on la convertit en sulfate et on la soumit de nouveau à l'hydrolyse: un quart du sel précipité sous forme

de sel basique avait une teneur en hafnium un peu moindre que 3 p. c. On peut voir au figures 26 et 27 que les différences des teneurs en hafnium sont excessivement légères.

B. Une certaine quantité de $Hf(SO_4)_2$ à 10 p. c. de zirconium, a été dissoute dans quarante parties d'eau; la moitié précipita sous forme de sel basique et présenta une teneur en zirconium dépassant légèrement 10 p. c. La solution fut évaporée et convertie en sulfate neutre; après une nouvelle hydrolyse, on a pu en recueillir la moitié sous forme de sel basique et le sel resté en solution contenait une quantité de zirconium quelque peu supérieure à 10 p. c.

Nous avons toutefois constaté que le procédé d'hydrolyse des sulfates s'applique un peu mieux sur des échantillons concentrés en hafnium que sur les échantillons pauvres en hafnium.

Selon le mode de préparation du sulfate, et selon les conditions de température, de concentration etc., on recueille, en dehors du composé en question, d'autres composés basiques, tels que: $ZrO_2 \cdot 2SO_3 \cdot 4H_2O$; $3ZrO_2 \cdot 4SO_3 \cdot 15H_2O$; $7ZrO_2 \cdot 6SO_3 \cdot 14H_2O$; ZrO_2SO_3 etc. Ce point a été, tout particulièrement, mis en évidence par Hauser.

Au début de nos recherches sur les affinités chimiques du hafnium, nous avons étudié également le phénomène de la séparation déterminée par l'hydrolyse du nitrate de zirconium ayant subi l'ébullition en présence du thiosulfate de sodium. Les expériences prouvèrent que le nitrate de hafnium se prêtait à l'hydrolyse moins facilement que le nitrate de zirconium.

La tendance à l'hydrolyse que présentent les composés du zirconium, et par conséquent leur tendance à s'agglutiner en une matière colloïdale, peut être mise à profit pour

modifier, par dialyse, le rapport $\frac{Hf}{Zr}$. En utilisant un dialyseur on augmentait très légèrement ce rapport dans le dialysate; l'appareil, — du type dont on se sert pour les proteïnes, — nous avait été aimablement prêté par M. S. P. L. Sørensen.

9. Précipitation partielle des phosphates.

Une des méthodes essayées tout au début de nos recherches consistait dans la précipitation partielle des phosphates dans une solution très concentrée d'acide nitrique. Nous avions, en effet, remarqué que le phosphate de hafnium était moins soluble encore que le phosphate de zirconium.

On partit d'un nitrate de zirconium à environ 4 p. c. de hafnium et l'on y ajouta, goutte à goutte, une solution de phosphate de sodium; on chauffa alors la solution, puis on la centrifugea. La fig. 13 (p. 82) donne les courbes photométriques des spectres des rayons X correspondant aux premier, quatrième et huitième précipités et fait voir l'elimination de la teneur en hafnium dans les fractions successives. C'est ainsi que pour la première fraction les raies du hafnium sont presque aussi intenses que celles du tantal (l'oxyde du tantal ayant été ajouté en même quantité à toutes les preuves à titre de comparaison), alors que pour la huitième le spectre est sensiblement exempte de tout hafnium. Cette propriété du phosphate de hafnium est d'autant plus remarquable que, jusqu'à ce jour, on avait considéré le phosphate de zirconium comme étant, parmi tous les phosphates, celui qui se laisse le plus difficilement dissoudre dans les acides concentrés; dans la formation d'un précipité de phosphate au sein de l'acide chlorhydrique ou nitrique concentré, on voyait une des très rares

preuves que l'analyse qualitative pouvait donner de la présence du zirconium.[1] Actuellement, c'est le hafnium qui revendique la première place dans la liste des phosphates peu solubles.[2]

Il importe, enfin, de noter que le phosphate de thorium n'est pas précipité dans les solutions acides concentrées; que, par conséquent, même à ce point de vue, les propriétés du hafnium ne sont pas intermédiaires entre celles du zirconium et du thorium.

10. Précipitation partielle par le péroxyde d'hydrogène.

On a dissout dans 300 cm^3 d'eau, 10 gr de sulfate de zirconium contenant 1,5 p. c. de sulfate de hafnium et l'on a refroidi la solution par de la glace; on y ajouta, ensuite, 20 cm^3 d'eau oxygénée, concentrée à 30 p. c. et 60 gr. d'hydroxyde de sodium dissouts dans 250 cm^3 d'eau. Quand on a chauffé la solution à 50°, on a pu observer la décomposition graduelle de l'eau oxygénée et la formation d'un précipité que l'on passa au filtre après de nouveau avoir refroidi la solution par de la glace. Un nouveau

[1] Biltz et Mecklemburg, Z. angew. Chem. **25**, 2110, 1912. Nicolardot et Reglade, *Comptes Rendus*, **168**, 348, 1919. Lundell et Knowles, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1429, 1920.

[2] Il serait intéressant de comparer cette appréciation, dejà citée le 4 Juillet 1923 dans les Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (**56**, 1514, 1923), aux remarques suivantes faites par M. B. Brauner le 14 Septembre 1923 (Chemistry and Industry **42**, 885, 1923): »Parmi les propriétés citées, il n'y en a qu'une qui soit dépourvue de tout intérêt, c'est qu'il se forme un phosphate non soluble dans l'eau. Un simple coup d'œil dans un traité élémentaire d'analyse qualitative aurait été suffisant pour persuader les dits physiciens (Coster and Hevesy) que tous les éléments — en dehors des alcalis — forment des phosphates insolubles.«

précipité fut obtenu après qu'on eût laissé la solution en repos pendant 24 heures, à la température de 20°.

La comparaison des deux précipités, ainsi obtenus[1], établit que le second contenait environ une fois et demi autant de hafnium que n'en contenait le premier, ce qui prouverait que le péroxyde d'hydrate de zirconium est moins stable que le composé correspondant du hafnium.

11. Précipitation partielle des benzoates, salicylates et tartrates.

On a ajouté, en petites doses, une solution diluée d'acide benzoïque à une solution très diluée d'oxychlorure de zirconium et l'on a pu, ainsi, obtenir successivement sept précipités, dont le quatrième contenait un peu plus de hafnium que n'en possédait le premier et dont le septième en renfermait un peu plus que le quatrième. Venable et Blaylock[2] avaient déjà préparé des benzoates de zirconyle en ajoutant à une solution de chlorure de zirconyle une solution aqueuse d'acide benzoïque. On n'a pas pu obtenir de composé bien défini, mais on a réussi à constituer une série de benzoates basiques de zirconyle tels que $ZrO(OH)_2$, $2ZrO(C_6H_5CO_2)_2 \cdot 6H_2O$ etc. On est également parvenu à découvrir dans les dernières fractions une très légère accumulation de hafnium en précipitant, graduellement, une solution diluée d'oxychlorure de zirconium par de l'acide salicylique ou de l'acide tartrique. Il est difficile d'obtenir des fractions successives partielles quand on ajoute à la solution d'un composé de zirconium des solutions d'acides, tel que nous venons de citer et c'est surtout difficile dans le cas de l'acide tartrique: au début, il n'y a point de préci-

[1] Par M. J. A. Christiansen.

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1746, 1918.

pité; par la suite, le précipité devient trop abondant. En ce qui concerne le tartrate basique, il y a lieu de noter que celui-ci se déposait sous forme tellement colloïdale que l'on a dû le centrifuger.

Le tableau ci-après réunit les résultats des essais de séparation, dont il a été question dans ce chapitre.

Tableau 24.

Composé	Hafnium concentré dans les cristaux (précipités)	Hafnium concentré dans l'eau-mère (filtrat)
Fluorure double	...	×
Sulfate double	...	×
Oxalate double........	...	×
Oxalate	...	×
Benzoate	...	×
Salicylate	...	×
Tartrate	...	×
Hydroxyde	...	×
Chlorure basique	...	×
Perhydrate............	...	×
Oxychlorure	×	...
Phosphate	×	...

CHAPITRE VII

La teneur en hafnium de certaines échantillons ayant un intérêt historique.

L'examen d'un grand nombre de minéraux contenant du zirconium montre que tous, sans exception, renferment du hafnium. Il a été prouvé, de plus, que la séparation des deux éléments constituait une des opérations les plus difficiles de la chimie inorganique. Il nous est donc permis de supposer que tous les composés de zirconium, préparés jusqu'ici, n'étaient que des mélanges de zirconium et de hafnium. C'est la conclusion à laquelle on arrive quand on étudie les nombreux produits en vente et les non moins nombreux composés du zirconium [1], préparés par les chimistes les plus éminents qui peuvent être considérés comme les pionniers de cette chimie: Julius Thomsen, Marignac, Nordenskjöld, Lindström, Weibull, Rammelsberg, Auer von Welsbach, Venable et d'autres.

1. Le K_2ZrF_6 de Julius Thomsen.

M. Einar Biilmann, successeur de Thomsen à la chaire de chimie de l'Université de Copenhague, a eu l'amabilité de nous offrir une préparation de K_2ZrF_6 faite par son prédécesseur.

Julius Thomsen avait imaginé une nouvelle façon de représenter le tableau périodique des éléments. Il réunissait par des droites les éléments ayant entre eux la ressemblance

[1] Hevesy et Thal Jantzen, Die Naturwissenschaften. **12**, 729, 1924.

chimique la plus grande; c'est ainsi qu'il avait joint le zirconium à un élément manquant, de poids atomique 180. Thomsen, qui s'intéressait vivement à la recherche d'éléments nouveaux, avait extrait le composé précité, en même temps que le composé similaire $NiZrF_6$, d'une eudialite provenant du Groenland. Il était peut être à la recherche d'un élément nouveau et s'il n'a rien publié à ce sujet, c'est qu'il n'a eu à enregistrer que des résultats négatifs.

Or, en traitant ce K_2ZrF_6 par de l'acide sulfurique et après avoir calciné les sulfates et enlevé le sulfate de potassium par de l'eau bouillante, nous avons trouvé, dans le ZrO_2 restant, environ 0,6 p. c. de hafnium. Cette faible teneur ne doit pas surprendre: elle est en parfait accord avec la circonstance que le zirconium extrait de l'eudialyte, c'est à dire du minéral même dont s'était servi Thomsen, ne renfermait que 2 p. c. de hafnium; on aurait déjà perdu une grande partie du hafnium dans l'eau-mère durant la préparation du fluorure double de potassium, préparation qui constitue, d'ailleurs, une des meilleures voies à suivre lorsqu'on se propose de séparer les deux éléments affins.

2. Les fluorures doubles de Marignac.

Grâce à l'obligeance de M. Freudenberg, professeur à l'École Technique Supérieure de Karlsruhe, nous avons pu disposer d'une collection unique en son genre: celle des fluorures doubles préparés par Marignac. Ces spécimens sont historiques. Du 3 au 5 septembre 1860, de nombreux chimistes se réunirent à Karlsruhe, parmi eux les plus éminents du siècle: Beyer, Bunsen, Cannizzaro, Dumas, Kékulé, Marignac, Mendeléïeff, Stas, Strecker, Thenard, Weltzien, Wurtz et d'autres, venus pour se pro-

noncer sur deux opinions contradictoires concernant les formules chimiques, l'une défendue principalement par Berzelius, l'autre par Gerhard. Le congrès était organisé par Weltzien, Wurtz et Kékulé, et ce fut à cette occasion que Marignac offrit la collection de ces préparations à son ami intime Weltzien, lequel occupait alors la chaire de Chimie à l'École Technique. La collection comprenait les composés suivants :

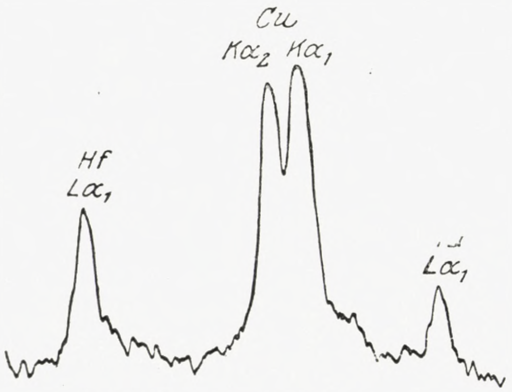
$(NH_4)_2ZrFr_6$, K_2ZrF_6, $ZnZrF_6 + 6H_2O$, $Cd_2ZrF_8 + 6H_2O$, $MnZrF_6 + 5H_2O$, $Cu_2ZrF_8 + 12H_2O$, $Cu_3Zr_2F_{14} + 16H_2O$, $NiZrF_6 + 6H_2O$, $Ni_2ZrF_8 + 12H_2O$, $K_2NiZr_2F_{12} + 8H_2O$.

Ces spécimens, tombés entre nos mains, furent convertis en sulfates et calcinés à fond ; on en enleva alors, par de l'eau bouillante, ou par de l'acide chlorhydrique, tous leurs constituants, à l'exception de l'oxyde insoluble de zirconium. On mélangea ce dernier à une quantité déterminé d'oxyde de tantale ou d'oxyde de cassiopeium et l'on étudia le mélange au moyen de la spectroscopie des rayons X. Sur la plaque photographique du spectre apparut la raie $L\alpha_1$ correspondant au hafnium, ainsi que la raie $L\alpha_1$, due à l'oxyde de tantale, dont une quantité connue avait été ajoutée au ZrO_2. De plus, on y rencontrait les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre, puisque l'anticathode contenait ce métal.

Une simple comparaison des raies $L\alpha_1$ du hafnium et du tantale suffit à déterminer la quantité de HfO_2 ; cela peut être fait au moyen du photomètre (voir p. 31). Les courbes obtenues sont représentées dans les figures 28 à 38.

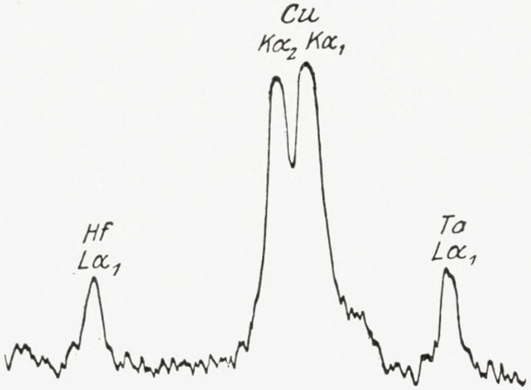
Nous avons, en premier lieu, ajouté l'oxyde de tantale en proportion de 1 p. c. et nous avons ainsi évalué, approximativement, la teneur en hafnium. Passant aux spéci-

mens ayant une teneur en hafnium relativement grande, tels que ceux tirés de Cd_2ZrF_8, nous y avons ajouté une



$Cd_2ZrF_8 + 6H_2O$ [Marignac].
Fig. 28. [0,8 % Ta].

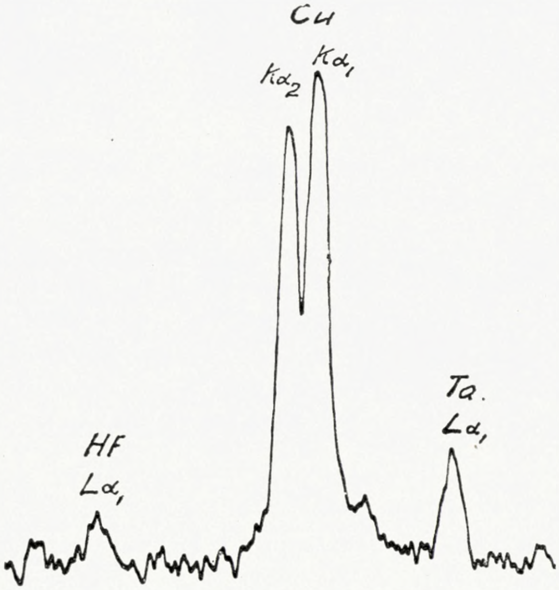
dose plus élevée d'oxyde de tantale (2 p. c. par exemple) et nous avons examiné ce nouveau mélange (voir figs. 28



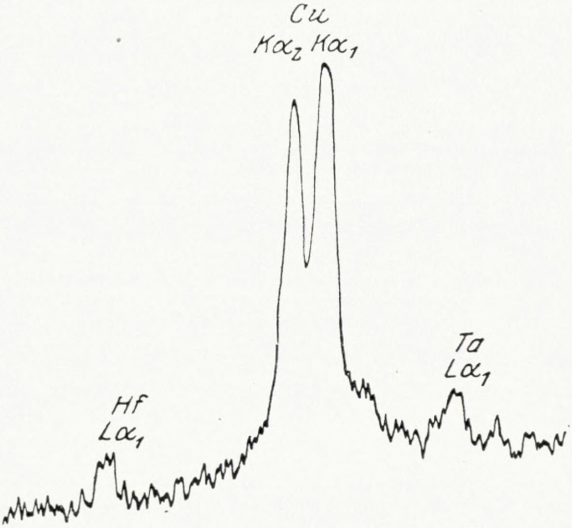
$Cd_2ZrF_8 + 6H_2O$ [Marignac].
Fig. 29. [2 % Ta].

et 29). Quant aux spécimens de faible teneur en hafnium, nous les avons examinés après y avoir ajouté 0,8 p. c. seulement d'oxyde de tantale (voir fig. 30 et 31); tel était, entre autres, le cas du $(NH_4)_2ZrF_6$.

On pourra constater, ci-après, que c'est le ZrO_2 tiré du composé $Ni_2ZrF_8 + 12\,H_2O$, qui a fourni la teneur en haf-

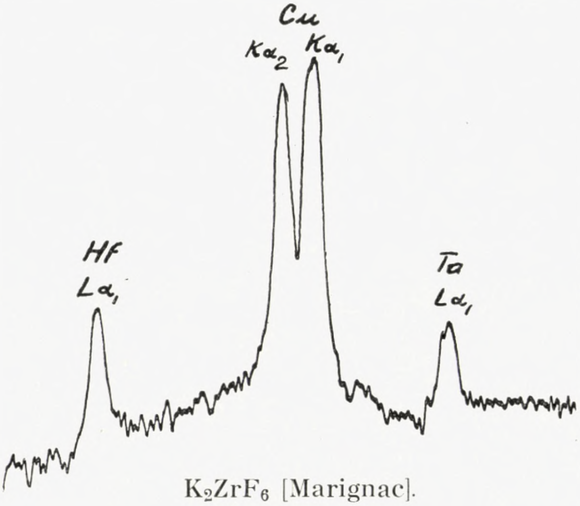


$[NH_4]_2ZrF_6$ [Marignac].
Fig. 30. [0,8 % Ta].



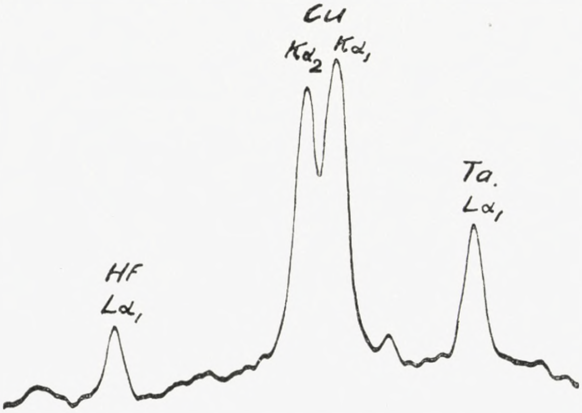
$K_2NiZr_2F_{12} + 8\,H_2O$ [Marignac].
Fig. 31. [0,8 % Ta].

nium la plus élevée et que le spécimen extrait du composé $(NH_4)_2ZrF_6$ présentait la teneur la plus faible (0,5 p. c.):



K_2ZrF_6 [Marignac].
Fig. 32. [2 % Ta].

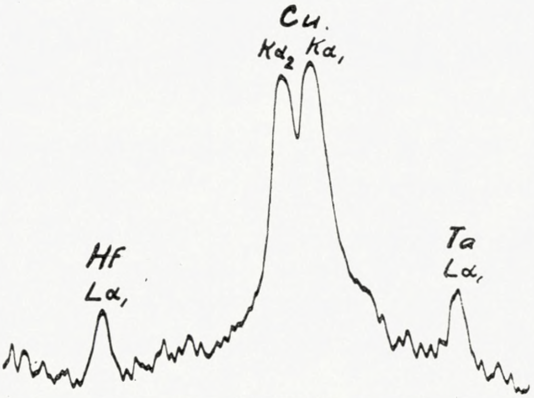
En supposant pour le suivant que les matières initiales employées par Marignac aient contenu le hafnium et le



$NiZrF_6 + 6H_2O$ [Marignac].
Fig. 33. [1 % Ta].

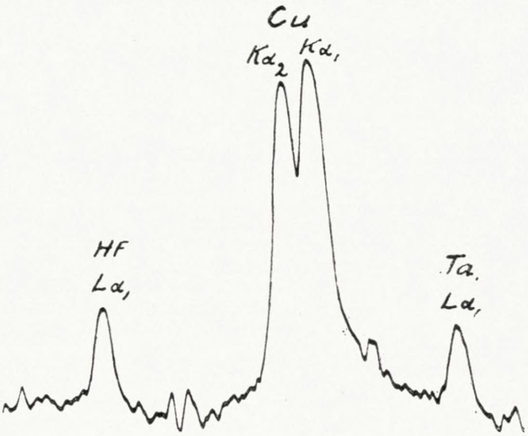
zirconium dans un rapport constant, on dira que les méthodes de préparation qui ont fourni les échantillons les

plus dépourvus de hafnium seront les méthodes les plus appropriées pour la séparation. Une comparaison des fig.



$MnZrF_6 + 5H_2O$ [Marignac].
Fig. 34. [1 % Ta].

28—38 montre donc immédiatement que la meilleure voie à suivre pour séparer le hafnium du zirconium consiste dans la cristallisation du composé d'ammonium (ou de



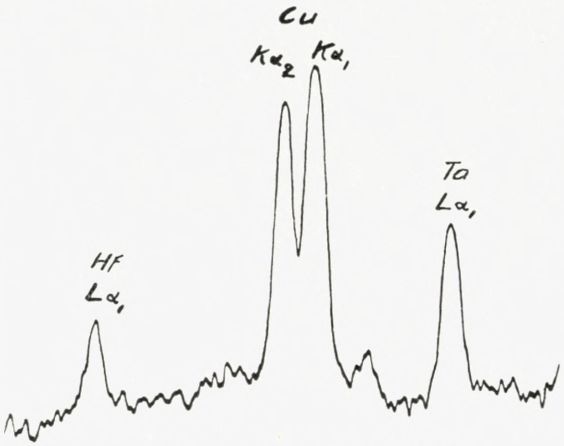
$Cu_2ZrF_8 + 12H_2O$ [Marignac].
Fig. 35. [1 % Ta].

potassium). Il est intéressant de noter que quelque temps après la découverte du hafnium, nous avons eu l'occasion

Tableau I.

Origine du $ZrO_2 + HfO_2$	Pourcentage de HfO_2	Numéro d'ordre de la figure
$Ni_2ZrF_8 + 12H_2O$	2	38
$Cd_2ZrF_8 + 6H_2O$	2	28 et 29
$ZnZrF_6 + 6H_2O$	$1^1/_2$	37
$Cu_3Zr_2F_{14} + 16H_2O$	$1^1/_2$	36
$Cu_2ZrF_8 + 12H_2O$	1	35
$MnZrF_6 + 5H_2O$	1	34
$K_2NiZr_2F_{12} + 8H_2O$	$^1/_2$	31
$NiZrF_6 + 6H_2O$	$^1/_2$	33
K_2ZrF_6	$^1/_2$	32
$(NH_4)_2ZrF_6$	$^1/_4$	30

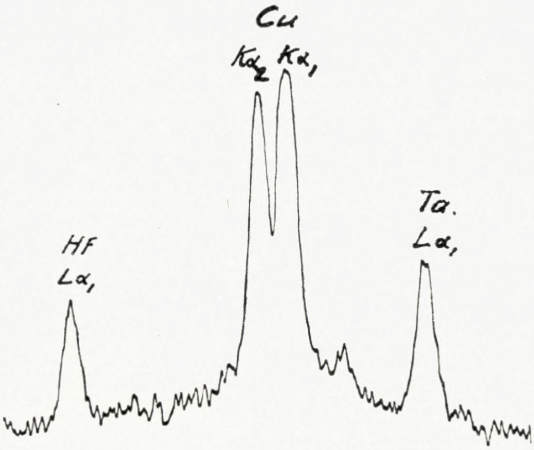
de reconnaître que le procédé par cristallisation des fluorzirconites ammoniques ou pottassiques était réellement le meilleur lorsqu'il s'agissait d'effectuer la dite séparation; il nous semble q'on doit s'en tenir à cette appréciation.



$Cu_3Z_2F_{14} + 16H_2O$ [Marignac].
Fig. 36. [1 % Ta].

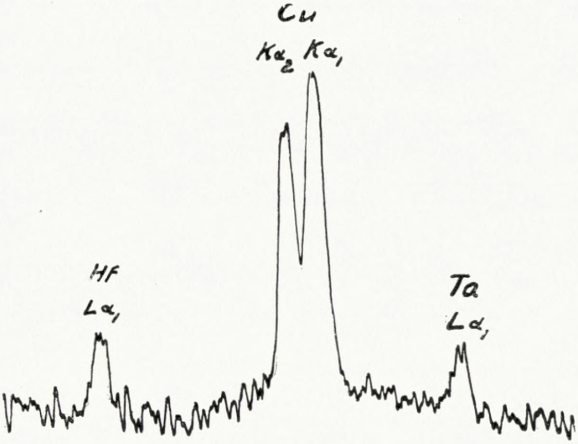
D'une façon analogue, les fig. 28 à 38 montrent qu'en faisant cristalliser les composés $Ni_2ZrF_8 + 12H_2O$ et $Cd_2ZrF_8 + 6H_2O$ on ne sépare pas le hafnium du zirconium

dans une mesure appréciable; une séparation plus complète est obtenue par cristallisation du $Cu_2ZrF_8 + 12\,H_2O$



$ZnZrF_6 + 6\,H_2O$ [Marignac].
Fig. 37. [2 % Ta].

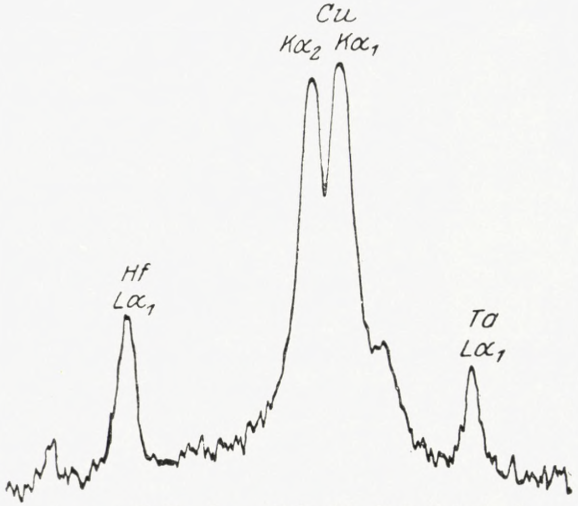
ou, encore mieux, du composé potassique, ce qui est entièrement conforme aux résultats que nous avons obtenus.



$Ni_2ZrF_8 + 12\,H_2O$ [Marignac].
Fig. 38. [2 % Ta].

3. Les oxydes de zirconium de Nordenskjöld et de Lindström.

C'est à la grande obligeance de MM. Aminoff et Benedicks, professeurs à Stockholm, que nous devons une certaine quantité de ZrO_2, préparée par Nordenskjöld de l'alvite et une autre extrait de la wöhlerite et de l'eudialite



ZrO_2 de wöhlerite [Lindström].
Fig. 39. [2 % Ta].

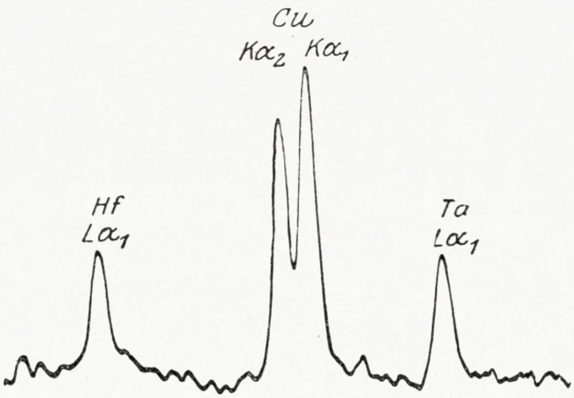
par son assistant Lindström. L'échantillon de Nordenskjöld contient 5 p. c. de hafnium; ceux de Lindström en contiennent respectivement 3 p. c. et 1,5 p. c. (voir fig. 39).

4. L'oxyde de zirconium de Rammelsberg.

M. Marckwald, professeur à Berlin, a bien voulu nous fournir un échantillon d'oxyde de zirconium que Rammelsberg avait préparé et défini comme provenant de l'eudialyte; la préparation doit dater de 1844, époque à laquelle fut faite l'analyse de l'eudialyte du Groenland. Le spécimen contient environ 2 p. c. de hafnium.

5. Les zircons de Weibull.

Il était de grand intérêt d'analyser l'échantillon qui nous en a été offert par M. Smith, professeur à Lund; l'échantillon avait, en effet, servi à Weibull pour la détermination du poids atomique du zirconium. Weibull avait tiré ses échantillons de zircones d'origines diverses,



ZrO_2 de zircon [Weibull].
Fig. 40. [2 % Ta].

la substance étudiée ayant été purifiée par cristallisation du sulfate.[1] Puisque ce procédé ne comporte pas, en réalité, une séparation du hafnium et du zirconium, il sera permis d'en conclure que, dans le spécimen en question, le rapport $\frac{Hf}{Zr}$ conservait la valeur qu'il avait eu dans le minéral primitif. En accord avec cette déduction, nous avons trouvé, dans la préparation de Weibull, une teneur en hafnium légèrement inférieure à 2 p. c. (voir fig. 40).

[1] D'après les renseignements que le regretté professeur Weibull a fourni à l'auteur.

6. Les échantillons d'Auer von Welsbach.

Nous avons eu l'occasion d'étudier une collection de specimens que nous devions à l'obligeance de M. Auer von Welsbach. M. Auer, qui s'était occupé de la recherche de nouveaux éléments pouvant exister dans le zirconium, a soumis quelques unes de ces échantillons à des traitements particulièrement laborieux, s'étendant sur une période de plusieurs années; les composés du zirconium qu'il a extraits de la fergusonite et de l'euxénite accusèrent une teneur en hafnium de 3 p. c. Quant à ses autres spécimens, ils contenaient tous au moins 0,5 p. c. de hafnium, la teneur moyenne étant de 1 p. c.

7. Les échantillons de Venable et Bell.

Déjà en 1898, Venable a déterminé le poids atomique de zirconium par l'analyse du composé $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. 19 années plus tard, Venable et Bell ont repris la détermination du poids atomique en étudiant le composé volatile $ZrCl_4$. La transformation en ZrO_2 donna une valeur moyenne de 92,1 et celle en chlorure d'argent une valeur moyenne 91,70 pour le poids atomique du zirconium. Les écarts entre les valeurs obtenues dans les différentes expériences excédaient les limites permises; mais on n'avait pour le moment aucune explication satisfaisante. Quand le hafnium fut découvert, on imagina que les fluctuations pourraient provenir des différences de la teneur en hafnium. Grâce à l'amabilité de M. Venable, nous avons, par la méthode des rayons X, pu étudier trois différentes fractions, employées par Venable et Bell ; le résultat confirmait entièrement l'hypothèse envisagée: le contenu de hafnium dans trois préparations se trouva: 1 p. c.,

0,95 p. c. et 0,7 p. c. Tenant compte de cette teneur en HfO_2, Venable et Bell[1] trouvent pour le poids atomique du zirconium les valeurs 91,36 et 91,26 respectives aux méthodes du ZrO_2 et du AgCl.

8. Les préparations de Hönigschmid.

Des deux échantillons qui nous ont été transmis par le professeur Hönigschmid, l'un contenait 0,5 p. c. de hafnium; l'autre, ayant subi une épuration plus complète par le procédé du fluorure double, se présenta comme pratiquement dépourvu de hafnium (moins de 0,02 p. c.). On arrive, dans le premier cas, au poids atomique 91,56 ou, déduction faite du hafnium contenu, à 91,3; dans le second cas, on obtient 91,25.[2]

[1] J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1833, 1924 M. Venable a fait savoir, récemment, que de nouveaux calculs du poids atomique du zirconium l'ont conduit à la valeur 91,3.

[2] Hönigschmid, Zintl und Gonzàles. Z. anorg. Chemie **139**, 293, 1924.

CHAPITRE VIII.

La découverte du zirconium et les recherches faites antérieurement, en vue de découvrir des éléments nouveaux dans les minéraux de zirconium.

1. La découverte du zirconium par Klaproth.

C'est en 1789, dans la *Naturkunde*[1] de Berlin, que fut publiée la première communication du minéralogiste Klaproth[2], concernant sa découverte du zirconium. L'auteur dit: »Parmi les pierres précieuses brutes de Ceylan, nous rencontrons une qui se distingue des autres par sa couleur vert-pâle, aux reflets jaunâtres ou rougeâtres, entremêlée de teintes sales, caractéristiques du »noir de fumée«; cette pierre est surtout remarquable par son poids spécifique que j'ai trouvé égal à 4,615, par rapport à celui de l'eau.[3]

»A ma connaissance, Romé de l'Isle a été le premier à citer cette pierre précieuse, qu'il désignait sous le nom de Jargon de Ceylan et dont il évaluait la densité à 4,416. Les autres auteurs, qui en font mention, la rangent tantôt dans l'un, tantôt dans l'autre des groupes suivants: saphir, topaze, rubis, diamant, hyacinthe. M. B.-C.-R. Werner

[1] Cf. Ann. chim. phys. (1), **6**, 1, 1789.

[2] M. H. Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, Berlin 1795.

[3] Depuis, j'ai constaté que les échantillons n'avaient pas tous le même poids spécifique; toutefois, je n'en ai point rencontré qui l'aient au dessous de 4,530.

donne à cette pierre le nom de zircon et lui fait dans son système de minéraux une place spéciale, immédiatement après le diamant et le chrysobéryl.

»Les données ci-dessus, concernant les propriétés et les affinités des terres de zirconium, autorisent à supposer qu'il s'agit d'une terre simple, indépendante des autres et demeurée inconnue jusqu'à ce jour; je lui attribue le nom de terre zirconienne (Terra circonia), jusqu'à ce que l'on parvienne à la rencontrer peut-être dans des roches d'une autre espèce et lui découvrir des propriétés nouvelles, grâce auxquelles on pourra attribuer à cette terre un nom plus approprié.

En attendant, je conserve l'espoir que les expériences, auquelles je viens de faire allusion, sauront attirer l'attention qu'elles méritent, et qu'ainsi il se trouvera, un jour, un maître dans l'art des analyses chimiques — ou même plusieurs — pour reprendre cette étude du zirconium, et pour confirmer, ou pour corriger, par ses propres expériences, les résultats des miennes.«

Quelques années plus tard, les résultats obtenus par Klaproth furent confirmés par Guyton de Morveau [1], Vauquelin [2], Trommsdorff [3] et, enfin, par Berzelius [4], lequel a posé les bases de la chimie du zirconium.

2. Le „Norium“.

Svanberg [5] fut le premier à soupçonner, en 1845, la présence, dans les minéraux zirconiens, d'un élément analogue au zirconium. [5] Ayant remarqué que les zircons des environs de Stockholm avaient un poids spécifique et une

1 Ann. chim. phys. **21**, 72, 1797.
2 Ann. chim. phys. **22**, 179, 1797.
3 Ann. chim. phys. **29**, 223, 1798.
4 Afhandl. Fys. Kemi **5**, 86, 1818, etc.
5 Ann. phys. **65**, 317, 1845.

dureté notablement moindres que les zircons d'autre provenance, et que, d'ailleurs, les terres zirconiennes préparées en partant de ces minéraux particuliers, se comportaient, durant les expériences, d'une façon complètement distincte, il étendit ses recherches aux zircons norwégiens ainsi qu'à l'eudialyte et proposa de désigner par »terre de Nor« la terre dont il entrevoyait la découverte.

Quand on lit le très interessant article de Svanberg[1], ou quand on parcourt le résumé qui en a été publié dans les *Annalen der Physik*, on a, à chaque instant, l'impression que Svanberg avait déjà découvert le hafnium. Quelques-uns parmi les faits qu'il a observés concordent, en effet, entièrement avec les constatations que nous faisons aujourd'hui; par exemple, les différences observées entre les températures de décomposition des sulfates. Par contre, certaines affirmations de Svanberg démontrent que sa prétendue découverte d'un élément nouveau dans la zircone était basée sur une erreur. C'est ainsi que Svanberg dit que la précipitation fractionnée par l'acide oxalique, fournit des fractions de poids équivalents très variés; que les sulfates des terres comparées cristallisent d'une manière très différente, au point de vue de durée du processus et de la forme des cristaux; que les deux terres forment avec les terres alcalines des sels doubles d'aspect différent, etc. Sans sortir du groupe des zircons provenant de Sibérie, de Norwège, de Ceylan, ou d'autres contrées, il a trouvé, par le procédé des sulfates, des poids atomiques variants jusqua 30 p. c. Il n'est guère possible d'attribuer des écarts aussi grands à des différences de teneur en hafnium: ces écarts sont dus, sans aucun doute, à la présence d'impuretés dans le zirconium étudié, ou bien à la méthode peu sûre

[1] Svenska Vetenskaps Akad. Förhandlingar (1845 n° 3, p. 34).

que l'on avait adoptée pour déterminer le poids atomique. Voici le résumé de l'article de Svanberg :

»Les poids atomiques ont été déterminés en supposant que toutes les terres recueillies étaient composées suivant la formule $\dddot{R}$; on a trouvé, ainsi, des valeurs comprises entre 938 et 1320 ; pour quelques unes de ces *terres*, les poids atomiques se maintenaient entre les limites plus restreintes 1100 et 1150, tout en présentant, parfois, de légers écarts.

»Le poids atomique 1140 de la »terre zirconienne«, déduit de déterminations antérieures, se trouve, apparemment, au milieu entre les nouvelles valeurs extrêmes. On peut donc en conclure que l'ancienne terre zirconienne était composée d'atomes appartenant — en nombre égal — aux terres que l'on obtient aujourdhui dans un état de pureté plus grande. M. Svanberg n'est pas de cet avis, bien qu'il n'ait pas étudié la question dans tous ses détails ; il avoue de ne pas avoir décelé encore des différences *qualitatives* suffisamment marquées qui pourraient servir de base à un procédé analytique de séparation applicable aux différentes terres ; le nombre de celles-ci est, certainement, supérieur à deux.

»Bien qu'on soit parvenu, par exemple, à faire voir que l'oxalate de l'une des terres est moins soluble dans les acides que l'oxalate de l'autre terre, et bien qu'on ait prouvé que les composés chlorés du radical de l'une sont — eux aussi — moins solubles dans l'acide chlorhydrique que ne le sont ceux du radical appartenant à l'autre, de pareilles constatations ne nous conduisent pas à une méthode de séparation nous permettant d'affranchir complètement une de ces terres de la présence de l'autre. En outre, il a été établi que du sel de l'acide sulfurique formé par une des terres considérées, il se dégage une quantité

d'acide sulfurique bien plus grande que du sel formé par l'autre et que le sel issu de la première terre cristallise bien plus facilement. Ajoutez à cela que ces terres diffèrent par la réaction qu'elles donnent avec les carbonates alcalins. D'autre part, quand, après l'évaporation de l'acide sulfurique, qui était contenu dans ces sels en vertu d'un mélange mécanique, on vient à élever la température, le sel d'une des terres en question perd, en partie, son acide sulfurique et ne subsiste plus qu'à l'état de sel basique bien défini, tandis que le sel de l'autre terre, placé dans des conditions identiques, se comporte d'une façon complètement différente. Enfin, si l'on compare entre eux les chlorures des radicaux des différentes terres et si on les compare ensuite, aux chlorures doubles avec les radicaux alcalins, on s'aperçoit que ces différents sels témoignent des propriétés très distinctes. Il nous semble que nous disposons maintenant d'un ensemble de preuves établissant que le nom générique de »terre zirconienne« cachait, en réalité, les différentes terres dont il est question ici et que l'on n'était point parvenu à séparer nettement.«

Sept ans plus tard, Sjögren[1] a cru avoir retrouvé dans le minéral catapleite qu'il étudiait alors, le »norium« de Svanberg. D'après Sjögren, le norium se distinguerait du zirconium par les propriétés suivantes: 1° le poids spécifique du norium est de 5,5, tandis que celui de la terre zirconienne ne serait que de 4,3; 2° le norium est précipité par le ferrocyanure de potassium; 3° le norium est facilement dissout dans un excès d'acide oxalique et formerait, avec l'oxalate d'ammonium, un sel double, très soluble. Sjögren était mal inspiré en cherchant dans la catapléite un élément nouveau: la catapléite est, parmi

[1] Pogg. Ann. **3**, 465, 1852.

les minéraux que nous avons étudiés, un de ceux dont la teneur en hafnium, comparée à la teneur en zirconium, est la plus faible.

Berlin [1], Hermann [2], Knop et Marignac [3] ont prouvé, depuis, l'identité du norium et du zirconium. Les trois premiers se sont bornés essentiellement à montrer que les indications de Sjögren ne résistaient pas à la critique; quant à Marignac, il s'était proposé, dans son vaste travail sur les fluorzirconates [4] (mentionné ci-dessus), de rechercher, entre autres, si le zirconium se laissait scinder.

3. Les recherches de Marignac.

Les notes de Marignac, publiées en 1860 dans les Annales de Chimie et de Physique, concernent des recherches des plus importantes dans le domaine de la chimie du zirconium, et l'on peut dire que ces mémoires comptent parmi les plus beaux travaux consacrés à la chimie inorganique en général. Marignac s'était proposé d'étudier l'isomorphisme des composés du silicium, du titane et du zirconium. Il avait reconnu que ce sont les fluorzirconates [4] qui se prêtent le mieux à ce genre d'études; l'expérience acquise dans la chimie du zirconium durant ces dernières 64 années, n'a fait que confirmer pleinement son avis. Les recherches de Marignac sont, pour nous, du plus haut intérêt, d'abord parce que la voie suivie par ce

[1] Journ. prakt. Chem. **58**, 145, 1853.

[2] Journ. prakt. Chem. **97**, 321, 1866.

[3] Ann. chim. phys. **60**, 257, 1860.

[4] Berzelius avait déjà préparé des fluortitanates et fluorzirconates dont il signalait les excellentes qualités; à Marignac revient l'honneur d'avoir, au cours d'une série de recherches magistrales, préparé et décrit les fluorures doubles de la plupart des éléments appartenant à la quatrième colonne du système périodique.

savant est la même que celle qui nous a conduit à la séparation du hafnium, ensuite parce que, en possession des préparations originales de Marignac, nous pouvons répondre aujourdhui, aux questions suivantes: quelle a été la teneur initiale en hafnium des préparations de Marignac? quelle modification a subi cette quantité initiale de hafnium par les opérations réalisées par Marignac? pourquoi Marignac n'a-t-il pas pu constater la présence du hafnium dans les échantillons qu'il a étudiés?

Voici ce que dit Marignac:

»On sait que M. Svanberg a annoncé que la zircone était un mélange de trois oxydes métalliques distincts, mais ce résultat n'a été confirmé par aucun autre chimiste. Ceux même qui ont essayé de suivre les méthodes de séparation indiquées par ce savant, comme M. Berlin, n'ont point réussi et ont signalé la cause probable de l'erreur qu'aurait commise M. Svanberg. Mon attention a dû néanmoins se porter sur une question aussi importante. Mais rien, dans mes expériences, ne m'a paru justifier l'idée que la zircone ne fût pas un principe unique et parfaitement homogène. J'ai eu le soin, en opérant sur une portion assez considérable de zircon, de faire passer la totalité de la zircone à l'état de fluorzirconate de potasse, et j'ai constaté que sa solubilité et sa cristallisation demeuraient les mêmes, du commencement à la fin.

»Les zircons que j'ai employés pour ce travail étaient extrêmement purs, à peine colorés; c'étaient des pierres qui avaient jadis un certain emploi dans la bijouterie et dans l'horlogerie, mais qui sont maintenant presque hors d'usage. J'ignore de quelle localité ces zircons provenaient, mais il me paraît probable que c'était de Ceylan. Ils ne renfermaient qu'une trace de fer.«

Les zircons incolores, comme ceux dont parle MARIGNAC renfermeraient, d'après nos expériences, environ 2 p. c. de hafnium, et ce chiffre concorde bien avec la teneur de 2 p. c. en hafnium[1] que nous avons trouvée dans le fluorure double, le plus riche en hafnium parmi ceux qu'a traités MARIGNAC, à savoir le fluorzirconate de nickel (voir p. 124); dans le K_2ZrF_6 de MARIGNAC nous avons trouvé 0,5 p. c. de hafnium (voir p. 122). Le K_2ZrF_6 obtenu directement par MARIGNAC, contenait 2 p. c. dans le cas le plus favorable, tandis que le sel ayant subi plusieurs cristallisations successives n'en contenait qu'environ 0,5 p. c. MARIGNAC compara les solubilités de ces deux dernières préparations, et n'apercevant pas de différence, conclut que le zirconium n'était pas mélangé à un élément qui lui ressemblerait. Étant donné la grande différence des poids moléculaires du zirconium et du hafnium, et considérant la différence qui existe entre les solubilités moléculaires du K_2ZrF_6 et du K_2HfF_6, on doit admettre que la présence de 1 p. c. de hafnium dans le zirconium correspondrait à une différence de solubilité de 0,7 p. c., évaluée d'après le poids du sel présent dans la solution, comme le faisait MARIGNAC. Lors même que celui-ci se serait servi d'une matière initiale à 2 p. c. de hafnium et serait parvenu, après cristallisation, à une substance contenant 0,5 p. c. de hafnium, la différence qu'il aurait trouvée entre solubilités respectives ne dépasserait pas 1 p. c. Les solubilités qu'indique cet auteur ne prétendent qu'à une précision de 1,4 p. c.; au surplus, le coefficient de température, qui était fort élevé et atteignait 5 p. c. par degré, a dû avoir une influence fâcheuse sur la précision des résultats. En entre-

[1] Par pourcentages de hafnium on entend les pourcentages de HfO_2 contenu dans $ZrO_2 + HfO_2$.

prenant ses expériences, Marignac supposait que dans le cas où le zirconium renfermerait un autre élément, le fluorure double de ce dernier aurait une solubilité très différente de celle du fluorure de zirconium. Il n'a pas dû prévoir la grande similitude existant entre le zirconium et le hafnium. Toutefois, la méthode que Marignac a suivie dans la recherche d'un élément éventuellement contenu dans le zirconium, était bien une de celles qui présentaient les plus grandes chances de réussir, à une époque où la spectroscopie des rayons X n'existait point. Le choix de cette méthode témoigne, de sa part, d'une intuition géniale.

Les poids atomique du zirconium déterminé par Marignac.

En calculant le poids atomique d'après les rapports $K_2ZrF_6 : K_2SO_4$ etc., Marignac obtient les valeurs suivantes:

$K_2ZrF_6 : K_2SO_4$	Poids	atomique	(Zr)	=	90,03
$K_2ZrF_6 : ZrO_2$	»	»	»	=	91,54
$K_2SO_4 : ZrO_2$	»	»	»	=	90,63

On devra réduire d'environ 0,3 ces résultats, si l'on veut tenir compte de la présence de 0,5 p. c. de hafnium dans la substance dont Marignac s'était servi. Hönigschmidt a trouvé récemment 91,25 comme valeur exacte du poids atomique du zirconium.[1] On arrive ainsi à la conclusion que la méthode suivie par Marignac, de même que les méthodes par le sulfate ou l'oxychlorure dont se sont servis différents savants, conduit à des valeurs trop faibles; heureusement, dans le cas de Marignac, et dans

[1] Hönigschmid, Zintl und González, Z. anorg. Chemie **139**, 293, 1924. La préparation, étudié par Hönigschmid et ces collaborateurs avait été débarrassée du hafnium par nous.

plusieurs autres cas, la présence du hafnium dans la substance étudiée compensait partiellement l'erreur.

4. Les mesures de densité faites par Nordenskjöld.

On aurait pu également découvrir le hafnium en comparant, entre eux, les poids spécifiques du ZrO_2 tiré et isolé de minéraux différents. On a souvent comparé les poids spécifiques de divers zircons [1], mais la présence d'impuretés constitue, sous ce rapport, une gêne importante. NORDENSKJÖLD [2] effectua la comparaison des densités du ZrO_2 isolé de minéraux divers. Ses recherches avaient, à nos yeux, un intérêt tout particulier, du moment que nous possédions des oxydes de zirconium que NORDENSKJÖLD avait obtenus en partant de l'alvite et que son assistant tira de la wœhlerite et de l'eudialite. Ces substances, que nous avons actuellement à notre disposition étaient si impures qu'on ne pouvait pas déterminer leur teneur en hafnium par une mesure de densité; elle se prêtaient bien, cependant, à l'analyse des rayons X où la présence de quelques impuretés n'a pas d'importance (voir p. 82). Malheureusement, quand Nordenskjöld a comparé les densités des ZrO_2, il a pris des preuves extraites de la catapléite, de la zircone (d'Espouilly) et de l'eudialyte, — minéraux qui ont, à peu près, la même teneur en hafnium — mais il n'a pas songé à mesurer la densité des échantillons extraits de l'alvite.

[1] R. KOCKLIN (Min. und petrographische Mitt. **22**, 368, 1903) a déterminé le poids spécifique de 60 zircons; les valeurs obtenues sont comprises entre 4,00 et 4,75. A. PIUTTI, Rend. R. Accad. di Napoli, **38**, 1, 1909. Les valeurs obtenues par ce savant sont comprises entre 4,048 et 4,740. Voir aussi S. STEVANOVIC, Zs. für Kristallographie **37**, 247, 1903.

[2] Ann. d. Phys. **114**, 626, 1861.

5. L'imperfection des méthodes antérieurement appliquées à la détermination du poids atomique du zirconium.

Une troisième méthode, qui aurait pu conduire également à la découverte du hafnium, consisterait dans la détermination du poids atomique d'échantillons de zirconium provenant de sources diverses. Des déterminations de ce genre ont déjà été faites par plusieurs. On peut dire que si un élément, ayant un poids atomique double de celui du zirconium (son associé) n'a pu être découvert, c'est que les méthodes de détermination du poids atomique n'étaient point exactes.

Une seule détermination a été conduite suivant les principes modernes: celle faite par Venable et Bell. Ceux-ci pesèrent du $ZrCl_4$ distillé et déterminèrent le rapport $ZrCl_4 : 4\,Ag$.[1] La valeur ainsi obtenue était supérieure à toutes les valeurs antérieurement trouvées. En ce seul cas la méthode résiste à la critique, mais la valeur trouvée pour le poids atomique du zirconium est forcément quelque peu élevée, à cause de la présence du hafnium dans les substances étudiées. Les méthodes anciennes avaient donné des valeurs trop faibles, mais la présence du hafnium compensait, en grande partie, l'erreur commise. Si Venable et Bell n'ont pas pu trouver le hafnium, bien qu'ayant suivi la méthode correcte, c'est parce qu'ils se servaient constamment de la même matière initiale. D'autres savants, tels que Hermann[2], Weibull[3] et Hauser[4]

[1] Tout récemment, Hönigschmid, Zintl et González (Z. anorg. Chem. **139**. 293, 1924) ont déterminé le poids atomique du zirconium au moyen du rapport $ZrBr_4/4\,Ag$.

[2] (J. prakt. Chemie **31** 75, 1844). Hermann a pu démontrer la présence du zirconium dans le malacon; mais il ne profita pas de l'occasion pour déterminer le poids atomique de ce zirconium, relativement riche en hafnium.

[3] M. Weibull, Acta Univ. Lundensis **18**, 29, 1884.

[4] O. Hauser et F. Wirth, Ber. d. d. Chem. Ges. **43**, 1810, 1910.

ont étudié des zircons d'origines divers, mais les méthodes, dont ils s'étaient servis pour déterminer le poids atomique, étaient peu sûres. Dans son étude sur le zirconium, WEIBULL dit expressément qu'ayant obtenu avec des zircons de provenances diverses la même valeur pour le poids atomique, il fut convaincu que l'on ne pourra tirer des terres zirconiennes ni la »terre de Nor«, ni aucune autre terre nouvelle. Les recherches de WEIBULL ne portaient que sur les zircons; par contre, un autre savant spécialisé dans la chimie du zirconium, HAUSER, se proposa de séparer cet élément des minéraux les plus divers et de déterminer les poids atomiques des différents échantillons par la méthode des sulfates, déjà adoptée par BERZELIUS. L'emploi de cette méthode, peu sûre, a causé l'échec de HAUSER dans la question de la découverte du hafnium. Voici la liste des minéraux qu'il a étudiés:

Zircon (Minsk), zircon (Caroline), wöhlérite (Lövö), uhligite (Njarasa), eudialite (Kola), basalte (Unkel sur Rhin), élcolithe-syénite (New-Jersey), chalcolithe-syénite (Powzac), sodalithe-syénite (Kangerdluarsuk), catapléite (Langesund), mosandrite (Barkewik), terres zirconiennes (Sao Paolo).

Les valeurs obtenues par HAUSER pour les poids atomiques présentent des écarts maximum de 3 p. c.[1] Vu l'inexactitude de la méthode employée, on pourra attribuer ces écarts plutôt à des fautes d'analyse qu'à des fluctuations dans la teneur en hafnium.

D'autres chimistes, ayant eu à s'occuper de la question, avaient trouvé les valeurs suivantes:

[1] HAUSER et WIRTH ont, en outre, soumis leurs échantillons à une hydrolyse fractionnée, d'après la réaction $Zr(SO_4)_2 + aq = 4\,ZrO_2 \cdot 3\,SO_3 \cdot 15H_2O$; celle-ci n'entraîne, pourtant, qu'une légère modification du rapport Zr/Hf (comp. p. 110).

Auteur	Rapport	Poids atomique	Origine du zirconium étudié	Pourcentage de HfO_2 dans l'oxyde du zirconium employée
Berzelius	$Zr(SO_4)_2 : ZrO_2$	89,46	Hyacinthe	2 (?)
Weibull	»	89,54	Zircons d'origines divers	2
Bailey	»	90,65	Zircons de la Caroline du Nord	6 (??)
Weibull	$Zr(SeO_4)_2 : ZrO_2$ ...	90,79	Zircons d'origines divers	2
Marignac	$K_2ZrF_6 : K_2SO_4$	90,03	Zircons presque incolores (Ceylan?)	$^1/_2$
Marignac	$K_2ZrF_6 : ZrO_2$	91,54	»	$^1/_2$
Marignac	$K_2SO_4 : ZrO_2$	90,68	»	$^1/_2$
Hermann	$ZrOCl_2 : ZrO_2$	89,98	Zircons des monts Ilmen et de Ceylan[1]	1 (?) 3 (?)
Venable	$ZrOCl_2 \cdot 3K_2O : ZrO_2$	90,81		1
Hermann	$ZrCl_4 : Ag$ (?)	88,64	Zircon des monts Ilmen	1 (?)
Venable	$ZrCl_4 : Ag$ (?)	91,76	Zircons de la terre monazite	1

Nous avons examiné les échantillons étudiés par Marignac, Weibull et Venable (voir p. 126). Ils ont une teneur en hafnium de 0,5 à 2 p. c. Quant aux autres préparations obtenues d'autres zircons, il est très probable qu'elles renferment 1 à 6 p. c. de hafnium.[1]

La publication par Hofmann et Prandtl[2], concernant leur découverte d'une terre nouvelle (»terre euxénienne«), apparentée au zirconium et obtenue de l'euxénite, incita Hauser à entreprendre des recherches à son tour. Selon Hofmann et Prandtl, la terre euxénienne aurait un poids

[1] Étant donné qu'un des procédés de séparation les plus efficaces est celui qui consiste dans la séparation du K_2ZrF_6 — le hafnium se concentrant en partie dans l'eau mère —, il nous semble très probable que les substances dont s'étaient servis Berzelius, Bailey et Hermann aient contenu plus de hafnium que la substance étudiée par Marignac.

[2] Ber. d. chem. Ges. **34**, 1064, 1901.

équivalent plus élevé que la terre zirconienne. Comme les réactions chimiques, auxquelles elle donne lieu, diffèrent essentiellement de celles qui caractérisent le zirconium, et comme on peut la séparer facilement de ce dernier — par exemple, en la faisant précipiter par le $(NH_4)_2CO_3$ — il ne nous semble guère admissible que cette terre puisse être identifiée au hafnium.

D'après nos essais, le zirconium, isolé de l'euxénite, renferme environ 3 p. c. de hafnium. La teneur en zirconium de l'euxénite est minime; le plus souvent, l'analyse chimique est pratiquement impuissante à déceler le zirconium, probablement à cause de la présence, en quantités considérables, de tantale, de niobium et d'autres éléments qui gênent l'identification de l'élément cherché.

6. Nipponium, jargonium etc.

Quelques années plus tard, Ogawa [1] crut avoir trouvé, dans la thorianite, le silicate d'un élément nouveau, le nipponium. M. R.-B. Moore, chimiste principal du Bureau des Mines à Washington, a eu l'extrême obligeance de nous adresser quelques-uns des cristaux de silicate de nipponium obtenus par Ogawa. Ces cristaux se composaient, essentiellement, de silicate de zirconium ayant une teneur de 2 p. c. en hafnium.

Au cours de la seconde moitié du XIXe siècle, plusieurs auteurs avaient déjà cru découvrir dans les minéraux zirconiens un terre nouvelle. Leurs conclusions se basaient sur des observations dont on ne tarda pas à reconnaître l'inexactitude et qui n'ont, d'ailleurs, aucun rapport avec la présence du hafnium dans ces minéraux. C'est ainsi que Nylander, se basant sur une détermination du poids ato-

[1] Chem. News, 98, 261, 1908.

mique effectuée sur plusieurs fractions, trouva dans l'eucolite, à côté du zirconium, une autre terre, d'un poids atomique moins élevé. Sorby[1] eut l'occasion d'observer un spectre d'absorption dans du zircon provenant de l'île de Ceylan; tout d'abord, le spectre lui sembla nouveau, mais il ne tarda pas à reconnaître que le »jargonium«, ce prétendu nouvel élément auquel le spectre était dû, était identique à l'uranium. En attendant, Forbes[2] avait cru pouvoir séparer le jargonium du zirconium, en se basant sur la solubilité plus grande de son chlorure dans l'acide chlorhydrique concentré[3]; enfin Church[4] annonçait la découverte du »nigrium« en partant, lui aussi, d'observations spectroscopiques.

La comparaison des spectres lumineux de zirconiums d'origines différents aurait pu, également, amener la découverte du hafnium. Cependant, si l'on songe que même dans les préparations de zirconium dont la teneur en hafnium atteint 10 p. c. — celles, par exemple, qui ont été isolées de l'alvite — les raies les plus fortes du hafnium sont encore bien plus faibles que les raies, si intenses, du zirconium, on ne saurait nier que la découverte, par voie optique, d'un élément nouveau, associé au zirconium, serait hérissée de difficultés. Aussi bien, Hauser, après avoir étudié les spectres lumineux de 12 échantillons de zirconium, préparés en partant de minéraux différents, ne découvrit aucune raie pouvant être attribuée à un élément nouveau.

[1] Chem. News, **19**, 121, 1869.

[2] Chem. News, **19**, 277, 1869.

[3] Récemment T. J. Walker a repris la discussion de l'identité du hafnium et du jargonium (*Nature*, **172**, 831, 1923).

[4] Chem. News, **19**, 121, 1869.

7. La recherche de l'élément 72.

Les réflexions faites ci-dessus au sujet de la nature complexe du zirconium étaient suggérées par l'expérience, et ne dépendaient point de considérations théoriques. Les cas sont rares où le chimiste, livré à la recherche d'un homologue du zirconium, se soit laissé inspirer par les prévisions de la théorie. Dans la plupart des systèmes périodiques proposés, la place du hafnium est occupée par le cérium. C'est probablement pour cette raison que l'on a accordé jusqu'ici peu d'attention aux arguments théoriques qui pourraient militer en faveur de l'existence d'un élément parent au zirconium. JULIUS THOMSEN[1], admettait explicitement l'existence d'un homologue supérieur du zirconium, situé entre les terres rares et le tantale. Plus tard, KIRCHHOFF[2], ainsi que BURY[3], assignèrent à l'élément manquant la place d'un homologue du zirconium; KING[4] fit remarquer, de son côté, qu'il était peu probable que le celtium d'Urbain fût l'élément cherché, caractérisé par le nombre atomique 72. La preuve décisive de ce que l'élément cherché devait être, nécessairement, similaire au zirconium fut fournie, en premier lieu, par la théorie de BOHR, discutée en détail à la page 9.

Les recherches faites à l'institut de M. SIEGBAHN établirent que les deux constituants de l'ytterbium de Marignac avaient respectivement les nombres atomiques 70 et 71, et que l'élément 72 faisait partie des éléments qui restaient à trouver. A défaut d'autres indications théoriques, il devait paraître naturel de chercher l'élément inconnu parmi les

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. **9**, 190, 1895.
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 259, 1920.
[3] Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1602, 1921.
[4] Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 323, 1922; *Nature*, **112**, 9, 1923.

terres rares, et de prévoir l'existence d'un troisième constituant de l'ytterbium, suivant l'hypothèse d'Auer von Welsbach[1], dont les tentatives pour découvrir ce troisième constituant n'avaient, cependant, pas abouti. De son côté, Urbain croyait l'avoir découvert et l'a nommé »celtium«. Après la découverte du hafnium, il a été établi que le celtium, découvert en 1911, n'était que du 71 concentré[2].

Les éléments correspondants des 4e et 5e groupes horizontaux présentent, entre eux, une grande similitude, laquelle atteint son maximum pour le couple zirconium-

[1] Voir Spencer, The metals of the rare earth. London 1919, p. 10.

[2] M. Urbain en convient, mais, se basant sur la recherche spectroscopique des rayons X, réalisée en 1922 par M. Dauvillier, il estime que sa préparation renfermait une trace de hafnium ($^{1}/_{10000}$e environ, d'après la dernière communication de Dauvillier) et exprime le souhait tardif — alors que notre découverte avait déjà été rendue publique — que l'on donne le nom de »celtium« à cette impureté. Nous avons vu, à la page 76, que ni la position, ni l'intensité des raies de Dauvillier n'autorisent à tirer des conclusions définitives, relatives à la présence de l'élément 72 dans l'échantillon d'Urbain. Nous avons montré, en outre, que la prétendue absence complète de zirconium (Urbain et Dauvillier, Nature, **38**, 219, 1923) dans l'échantillon excluait nécessairement la présence du hafnium. Supposons, cependant, que nos arguments ne soient pas assez décisifs et admettons, pour l'instant, que la préparation d'Urbain ait contenu, à titre d'impureté, 0,01 p. c. de hafnium; enfin, qu'Urbain ait réussi, — inconsciemment et accidentellement, — à séparer le zirconium du hafnium, bien que cette séparation constituait un des problèmes les plus ardus de la chimie inorganique, alors il faut se demander si la constatation de la présence d'une pareille impureté peut être considérée comme la découverte d'un élément. Il est certain que si l'on venait à reprendre la recherche d'Urbain, en débarassant les terres rares de toute trace de zirconium, on pourrait chercher en vain le hafnium dans la préparation ainsi obtenue. A la question ci-dessus, il ne nous est donc pas possible de répondre autrement qu'en citant les paroles de Paneth (Ergebnisse der Naturwissenschaften t. 2, p. 163, 1923): »L'observation, dans une région prévue par la théorie, ou dans son voisinage immédiat, de deux raies X extrèmement faibles, attribuées, à tort, à une terre rare non existante, n'enrichirait en rien nos connaissances d'histoire naturelle; elle constituerait plutôt une entrave à toute recherche de l'élément 72, que l'on voudrait entreprendre en dehors du groupe des terres rares.«

hafnium. Cette grande similitude, et, d'autre part, les difficultés inhérentes à la chimie du zirconium, firent que la nature complexe du dit élément n'a pu être découverte plus tôt. Les recherches de Moseley avait montré, qu'en dehors de cinq autres éléments, l'élément 72 restait à découvrir. Ce fut, en réalité, Bohr qui indiqua qu'il ne fallait point chercher l'élément parmi les terres rares, ainsi que le voulait une opinion répandue, mais qu'il fallait, surtout, lui supposer des propriétés sensiblement pareilles à celles du zirconium. Et c'est ainsi que la recherche, orientée par la théorie de Bohr et s'appuyant sur ce puissant moyen d'investigation qu'est l'analyse spectroscopique des rayons X, conduisit rapidement à la découverte du hafnium.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I.

Le système périodique.

Page

1. Les terres rares. Nature complexe de l'ytterbium de Marignac .. 4
2. L'élément 72 et la théorie des quanta appliquée à la structure des atomes 9
3. Distribution probable de l'élément manquant 13

Chapitre II.

La découverte du hafnium et la teneur en hafnium des différents minéraux.

1. La découverte du hafnium 16
2. Teneur en hafnium des minéraux 18
3. La constitution des minéraux et le rapport $^{Hf}/_{Zr}$ 26
4. Teneur en hafnium de l'écorce terrestre 31
5. Absence du hafnium dans les minéraux de thorium 34

Chapitre III.

Propriétés du hafnium.

1. Poids atomique 36
2. Volume moléculaire de l'oxyde et des fluorures doubles 37
3. Solubilitè des fluorures doubles 38
4. Solubilité des oxychlorures 45
5. Susceptibilité magnétique de l'oxyde 49
6. Indice de réfraction 49
7. Conclusions générales 51

Chapitre IV.

Les spectres du hafnium.

1. Le spectre lumineux du hafnium 58
2. Le spectre lumineux et les propriétés magnétiques du celtium .. 69
3. Les spectres des rayons X du hafnium 74

Chapitre V.

Les méthodes de détermination de la teneur en hafnium du zirconium.

1. La spectroscopie quantitative des rayons X 79
2. Analyse du sulfate 84
3. Analyse des fluorures doubles 84
4. Mesures de la densité 85

Chapitre VI.

Page

Méthodes suivies pour séparer le hafnium du zirconium.

1. Cristallisation des fluorammoniates et des fluorpotassiates 91
2. Cristallisation des oxalates 97
3. Cristallisation des oxalates de potassium et d'ammonium 100
4. Cristallisation des sulfates de potassium et d'ammonium 101
5. Cristallisation des oxychlorures 105
6. Précipitation fractionnée par les bases 106
7. Précipitation fractionnée des chlorures basiques d'ordre élevé, par l'éther etc. 109
8. Hydrolyse des sulfates 110
9. Précipitation partielle des phosphates 113
10. Précipitation partielle par le péroxyde d'hydrogène 114
11. Précipitation partielle des benzoates, salicylates et tartrates ... 115

Chapitre VII.

La teneur en hafnium de certaines échantillons ayant un intérêt historique.

1. Le K_2ZrF_6 de Julius Thomsen 117
2. Les fluorures doubles de Marignac 118
3. Les échantillons de Nordenskjöld et de Lindström 126
4. L'oxyde de zirconium de Rammelsberg 126
5. Les zircons de Weibull 127
6. Les échantillons d'Auer von Welsbach 128
7. Les échantillons de Venable et Bell 128
8. Les échantillons de Hönigschmid 129

Chapitre VIII.

La découverte du zirconium et les recherches faites antérieurement, en vue de découvrir des éléments nouveaux dans les minéraux de zirconium.

1. La découverte du zirconium par Klaproth 130
2. Le »Norium« 131
3. Les recherches de Marignac 135
4. Les mesures de densité faites par Nordenskjöld 139
5. L'imperfection des méthodes antérieurement appliquées à la détermination du poids atomique du zirconium 140
6. »Jargonium«, »Nipponium« etc. 143
7. La recherche de l'élément 72 145

Færdig fra Trykkeriet d. 26. Maj 1925.

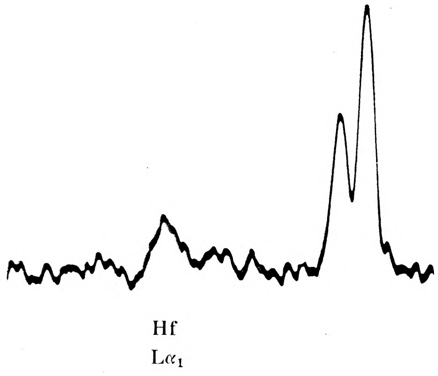


Fig. 2.

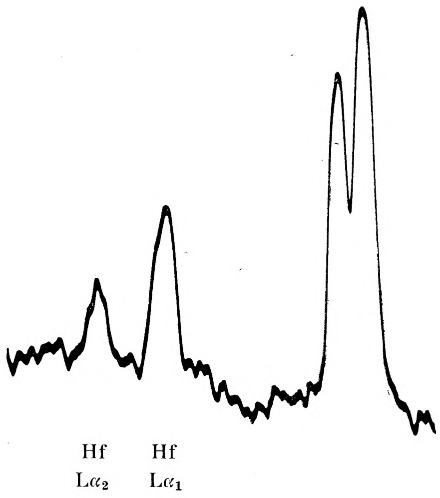


Fig. 3.

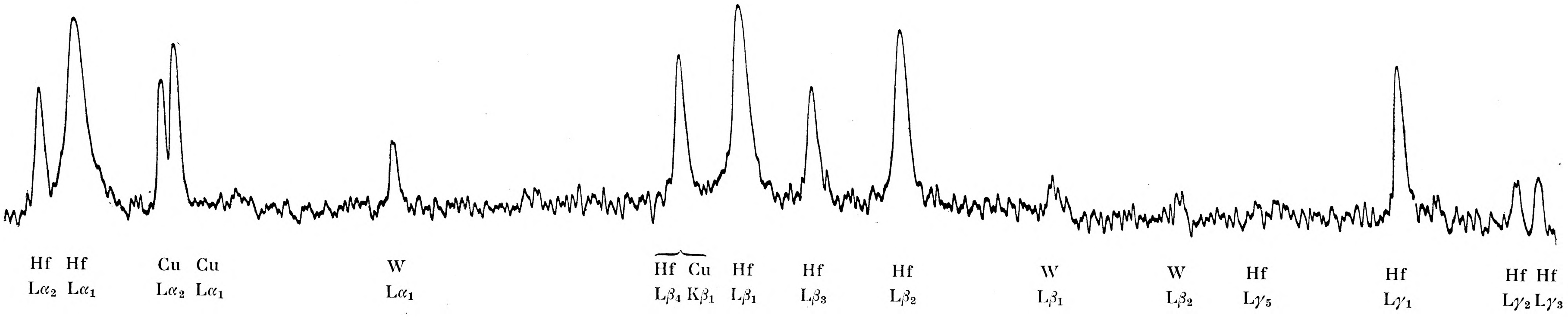


Fig. 4.

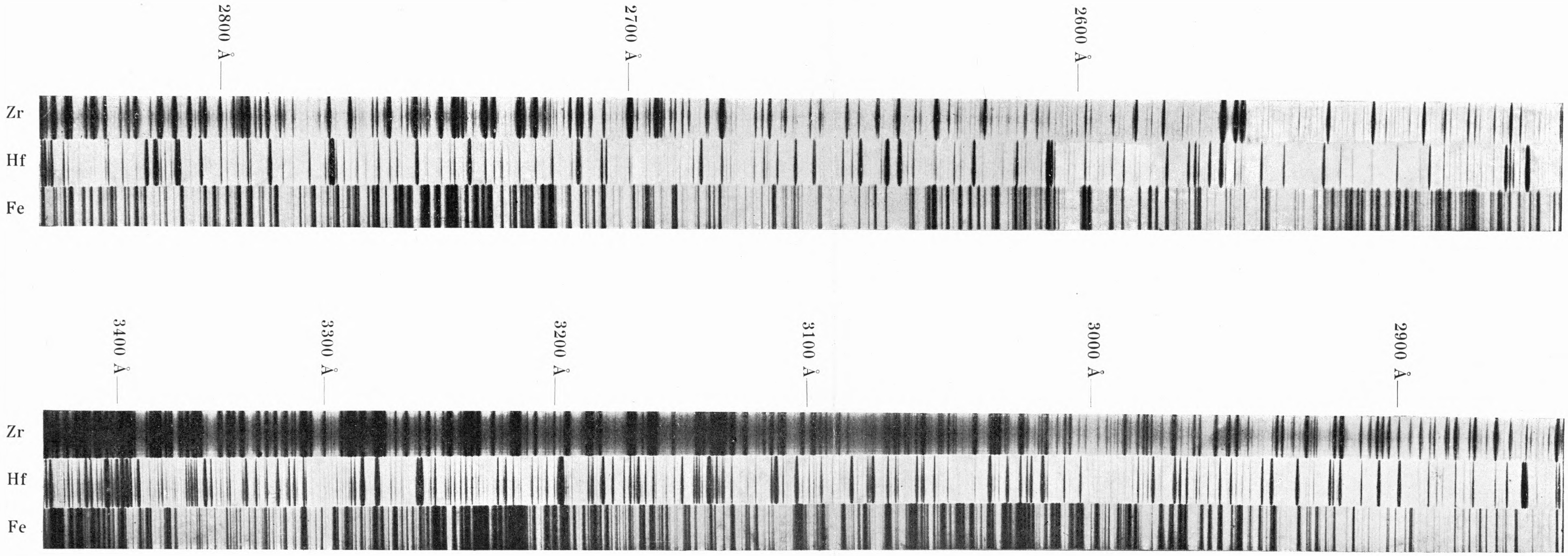

2800 Å
2700 Å
2600 Å
Zr
Hf
Fe
3400 Å
3300 Å
3200 Å
3100 Å
3000 Å
2900 Å
Zr
Hf
Fe

Fig. 10.

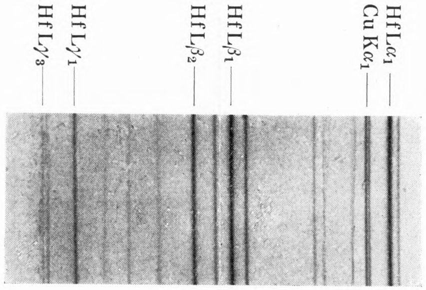

Hf Lγ3
Hf Lγ1
Hf Lβ2
Hf Lβ1
Cu Kα1
Hf Lα1

Fig. 11.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (Kr. 13,20):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2.	Jacobsen, C. & Olsen, Johs.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922	0.60
3.	Nørlund, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4.	Brønsted, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5.	Pedersen, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922	0.70
6.	Prytz, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922	0.75
7.	Pedersen, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8.	Bøggild, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9.	Wiedemann, E. und Frank, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10.	Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2.	Kampé de Fériet, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3.	Hansen, H. M., Takamine, T., and Werner, Sven: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4.	Nielsen, Niels: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5.	Nielsen, Niels: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25

		Kr. Ø.
6.	KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923	1.00
7.	NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923	0.75
8.	HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923	0.60
9.	GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924	0.60
10.	HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924	1.25
11.	BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924	1.10
12.	NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924	1.00

6. BIND:

		Kr. Ø.
1.	NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924	3.10
2.	UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3.	BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. 1924	3.00
4.	PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. 1924	4.30
5.	JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924	1.25
6.	NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924	1.25
7.	HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925	6.25
8.	BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924	0.50
9.	BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925	0.75
10.	LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. (Under Pressen).	

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI**, 8.

NEUER BEWEIS EINES ALLGEMEINEN KRONECKER'SCHEN APPROXIMATIONSSATZES

VON

HARALD BOHR

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

Pris: Kr. 0,50.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 8.

NEUER BEWEIS EINES ALLGEMEINEN KRONECKER'SCHEN APPROXIMATIONSSATZES

VON

HARALD BOHR

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924

Einleitung.

Dafür, dass die N diophantischen Ungleichungen[1]

$$(1)\quad \begin{cases} |\alpha_{11}t_1 + \alpha_{12}t_2 + \ldots + \alpha_{1M}t_M - \beta_1| < \varepsilon \quad (\text{mod. } 1) \\ |\alpha_{21}t_1 + \alpha_{22}t_2 + \ldots + \alpha_{2M}t_M - \beta_2| < \varepsilon \quad (\text{mod. } 1) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ |\alpha_{N1}t_1 + \alpha_{N2}t_2 + \ldots + \alpha_{NM}t_M - \beta_N| < \varepsilon \quad (\text{mod. } 1), \end{cases}$$

wo die α_{nm} und β_n reelle Grössen bedeuten, bei jedem beliebig kleinen $\varepsilon > 0$ eine Lösung in den M reellen Variablen $t_1, t_2, \ldots, t_M$ besitzen, ist die folgende Bedingung offenbar notwendig:

Bei jedem System von N ganzen Zahlen $g_1, \ldots, g_N$, für welches der Ausdruck

$$g_1(\alpha_{11}t_1 + \ldots + \alpha_{1M}t_M) + \ldots + g_N(\alpha_{N1}t_1 + \ldots + \alpha_{NM}t_M)$$

identisch in den M Variablen $t_1, \ldots, t_M$ verschwindet, d. h. welches die M Gleichungen

$$(2)\quad g_1\alpha_{1m} + g_2\alpha_{2m} + \ldots + g_N\alpha_{Nm} = 0 \qquad (m = 1, \ldots, M)$$

befriedigt, muss die Zahl

$$(3)\qquad g_1\beta_1 + g_2\beta_2 + \ldots + g_N\beta_N$$

eine ganze Zahl sein.

In der Tat folgt ja für beliebige (nicht sämtlich verschwindende) ganze Zahlen $g_1, \ldots, g_N$ aus dem Bestehen

[1] Unter der Schreibweise $|a| < b$ (mod. 1), wo a und $b > 0$ reelle Zahlen sind, verstehen wir, dass eine ganze Zahl g derart existiert, dass $|a - g| < b$ ist.

der Ungleichungen (1) die neue diophantische Ungleichung

$$|g_1(\alpha_{11}t_1 + \ldots + \alpha_{1M}t_M - \beta_1) + \ldots + g_N(\alpha_{N1}t_1 + \ldots + \alpha_{NM}t_M - \beta_N)| < \varepsilon(|g_1| + \ldots + |g_N|) \pmod{1},$$

also, falls die g_n den Gleichungen (2) genügen, die Ungleichung

$$|g_1\beta_1 + \ldots + g_N\beta_N| < \varepsilon(|g_1| + \ldots + |g_N|) \pmod{1},$$

und hieraus ergibt sich sofort, da ja ε beliebig klein gewählt werden kann, dass die (von ε unabhängige) Zahl $g_1\beta_1 + \ldots + g_N\beta_N$ eine ganze Zahl sein muss.

Ein bekannter allgemeiner Satz von Kronecker besagt, *dass die obige notwendige Bedingung auch eine hinreichende Bedingung dafür darstellt, dass die N diophantischen Ungleichungen* (1) *bei beliebig kleinem ε eine Lösung in $t_1, \ldots, t_M$ besitzen,* oder anders ausgedrückt, dass es für die Lösbarkeit der N diophantischen Ungleichungen (1) hinreichend ist, dass sie keinen »offenkundigen« Widerspruch aufweisen.

In dem speziellen Falle, wo alle α_{nm} mit $m > 1$ gleich 0 sind, und ausserdem noch die Grössen $\alpha_{11}, \ldots, \alpha_{N1}$ linear unabhängig sind d. h. keine Relation der Form

$$g_1\alpha_{11} + \ldots + g_N\alpha_{N1} = 0$$

in ganzen (nicht sämtlich verschwindenden) Zahlen $g_1, \ldots, g_N$ befriedigen, geht dieser Satz in den sogenannten »kleinen« Kronecker'schen Satz über, welcher besagt, dass N diophantische Ungleichungen der Form

$$|\alpha_n t - \beta_n| < \varepsilon \pmod{1} \qquad (n = 1, \ldots, N),$$

wo die Koeffizienten $\alpha_1, \ldots, \alpha_N$ linear unabhängig sind, bei beliebiger Wahl der Zahlen $\beta_1, \ldots, \beta_N$ und beliebig kleinem ε stets eine Lösung in t besitzen. Für diesen letzten Satz, welcher in verschiedenen neueren Untersuchungen eine fundamentale Rolle spielt, habe ich vor einigen Jahren

einen neuen einfachen Beweis gegeben.[1] Das Ziel dieser Note ist zu zeigen, dass meine damalige Methode auch im Stande ist, den oben genannten allgemeinen Kronecker'schen Satz mit einem Schlage zu beweisen.

Beweis des Satzes.

Es seien also NM reelle Grössen α_{nm} beliebig gegeben, und es seien $\beta_1, \ldots, \beta_N$ reelle Grössen derart, dass für jedes System von ganzen Zahlen $g_1, \ldots, g_N$, welches die M Gleichungen (2) befriedigt, die Zahl (3) ganz ausfällt. Wir setzen zur Abkürzung

$$\alpha_{n1} t_1 + \alpha_{n2} t_2 + \ldots + \alpha_{nM} t_M = y_n = y_n(t_1, t_2, \ldots, t_M)$$

und haben alsdann zu beweisen, dass es möglich ist, solche Werte der M Variablen $t_1, t_2, \ldots, t_M$ zu bestimmen, dass die N reellen Zahlen $y_n - \beta_n$, modulo 1 betrachtet, alle beliebig klein werden, d. h. dass die N komplexen Zahlen

$$e^{2\pi i (y_n - \beta_n)} \qquad (n = 1, \ldots, N)$$

alle um beliebig wenig von $e^0 = 1$ abweichen. Die Behauptung lautet mit anderen Worten, *dass die obere Grenze L_F des absoluten Wertes der Funktion*

$$F(t_1, t_2, \ldots, t_M) = 1 + \sum_{n=1}^{N} e^{2\pi i (y_n - \beta_n)},$$

wo der Punkt $(t_1, \ldots, t_M)$ den ganzen M-dimensionalen Raum durchläuft, gleich der oberen Grenze $L_G = N + 1$ des absoluten Wertes der Funktion

[1] H. Bohr, Another Proof of Kronecker's Theorem [Proceedings of the London Mathematical Society, Ser. II, Bd. XXI (1923), S. 315—316].

$$G(x_1, x_2, \ldots, x_N) = 1 + \sum_{n=1}^{N} e^{2\pi i x_n}$$

ist, wo die N Variablen $x_1, \ldots, x_N$ unabhängig von einander das Intervall $0 \leqq x < 1$ durchlaufen. Hierbei genügt es offenbar

$$L_F \geqq L_G$$

zu beweisen.

Wir betrachten, bei einem beliebigen positiven ganzen R, die Potenzen

$$\left\{ F(t_1, \ldots, t_M) \right\}^R = \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{N} e^{2\pi i (y_n - \beta_n)} \right\}^R \tag{4}$$

und

$$\left\{ G(x_1, \ldots, x_N) \right\}^R = \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{N} e^{2\pi i x_n} \right\}^R \tag{5}$$

und vergleichen die beiden Polynomialentwickelungen von (4) und (5). Da die x_n von einander unabhängige Variable bedeuten, können natürlich in der Polynomialentwickelung von (5) keine zwei Glieder zusammengezogen werden; dies kann aber sehr wohl in der Polynomialentwickelung von (4) passieren — weil ja mehrere Glieder denselben Exponentialfaktor $e^{i(\lambda_1 t_1 + \ldots + \lambda_M t_M)}$ enthalten können — und zwar werden offenbar zwei Glieder mit den Faktoren

$$e^{2\pi i (p_1 y_1 + \ldots + p_N y_N)} \quad \text{bezw.} \quad e^{2\pi i (q_1 y_1 + \ldots + q_N y_N)}$$

dann und nur dann zu einem Gliede zusammengefasst werden können, wenn die ganzen Zahlen

$$g_1 = p_1 - q_1, \ \ldots, \ g_N = p_N - q_N$$

den M Gleichungen (2) genügen. In diesem Falle unterscheiden sich aber, weil (3) nach Voraussetzung eine ganze Zahl wird, die beiden Grössen

$$p_1 \beta_1 + \ldots + p_N \beta_N \quad \text{und} \quad q_1 \beta_1 + \ldots + q_N \beta_N$$

um eine ganze Zahl, d. h. es sind die Amplituden der Koeffizienten der beiden betreffenden Glieder in der Polynomialentwickelung von (4) gleich gross. Hieraus folgt aber, *dass die Summe der Quadrate der absoluten Werte der Koeffizienten in der* (durch Zusammenfassung von Gliedern mit demselben Exponentialfaktor zusammengezogenen) *Entwickelung von* (4) *gewiss* $\geqq$ *der Summe der Quadrate der absoluten Werte der Koeffizienten in der Entwickelung von* (5) *ist*; denn für komplexe Zahlen $c_1, c_2, \ldots, c_l$ mit derselben Amplitude gilt ja die Ungleichung

$$|c_1 + c_2 + \ldots + c_l|^2 \geqq |c_1|^2 + |c_2|^2 + \ldots + |c_l|^2.$$

Nun ist aber, nach einem klassischen Verfahren[1], die Summe der Quadrate der absoluten Werte der Koeffizienten in der Entwickelung (4) bezw. (5) gleich dem Mittelwerte

$$F_R = \lim_{T_1, T_2, \ldots, T_M \to \infty} \frac{1}{T_1 T_2 \cdots T_M} \int_0^{T_1} dt_1 \int_0^{T_2} dt_2 \ldots \int_0^{T_M} \left| \{F(t_1, t_2, \ldots, t_M)\}^R \right|^2 dt_M$$

bezw.

$$G_R = \int_0^1 dx_1 \int_0^1 dx_2 \ldots \int_0^1 \left| \{G(x_1, x_2, \ldots, x_N)\}^R \right|^2 dx_N,$$

und es gilt daher, bei jedem positiven ganzen R, die Ungleichung

$$F_R \geqq G_R,$$

also auch die Ungleichung

(6) $$\sqrt[2R]{F_R} \geqq \sqrt[2R]{G_R}.$$

Wir führen nunmehr den Grenzübergang $R \to \infty$ aus. Hier-

[1] Man hat nur das Quadrat $|F|^2 = F \cdot \overline{F}$ bezw. $|G|^2 = G \cdot \overline{G}$ auszurechnen und von jedem der (endlich vielen) Glieder den Mittelwert zu nehmen, wodurch alle Glieder ausser dem konstanten Gliede wegfallen.

durch erhalten wir sofort (aus Stetigkeitsgründen) die Limesgleichung

$$\lim_{R \to \infty} \sqrt[2R]{G_R} = L_G \quad (= N+1),$$

weil die Funktion $|G(x_1, \ldots, x_N)|$ tatsächlich ihre obere Grenze in einem Punkte des N-dimensionalen Einheitskubus, nämlich dem Punkte (0, ..., 0), annimmt. Also gilt, wegen (6), die Limesungleichung

$$\limsup_{R \to \infty} \sqrt[2R]{F_R} \geqq L_G. \tag{7}$$ [1]

Nun ist aber offenbar bei jedem R der Mittelwert $\sqrt[2R]{F_R} \leqq$ der oberen Grenze L_F, und wir können daher aus (7) sofort die gewünschte Ungleichung

$$L_F \geqq L_G$$

folgern, womit der Satz bewiesen ist.

[1] Übrigens auch $\liminf_{R \to \infty} \sqrt[2R]{F_R} \geqq L_G$.

Forelagt paa Mødet den 12. December 1924.
Færdig fra Trykkeriet den 15. December 1924.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (Kr. 13,20):

Kr. Ø.

1. Nielsen, Niels: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922 5.75
2. Jacobsen, C. & Olsen, Johs.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922 .... 0.60
3. Nørlund, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922 .... 1.10
4. Brønsted, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921 .... 1.15
5. Pedersen, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922 .... 0.70
6. Prytz, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922 .. 0.75
7. Pedersen, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922 .... 2.15
8. Bøggild, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922 .... 1.40
9. Wiedemann, E. und Frank, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922 .... 0.75
10. Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922 .... 3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

Kr. Ø.

1. Nielsen, Niels: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923 .... 3.20
2. Kampé de Fériet, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923 .... 0.50
3. Hansen, H. M., Takamine, T., and Werner, Sven: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923 .... 2.25
4. Nielsen, Niels: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923 .... 3.00
5. Nielsen, Niels: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923 .... 2.25

Kr. Ø.

6. Kloosterman, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923 .... 1.00
7. Nielsen, Niels: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923 .... 0.75
8. Hansen, H. M. and Werner, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923 .... 0.60
9. Gjaldbæk, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924 .... 0.60
10. Hartmann, Jul.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924 .... 1.25
11. Bjerrum, Niels, Unmack, Augusta und Zechmeister, László: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924 .... 1.10
12. Nielsen, Jakob: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924 .... 1.00

6. BIND:

Kr. Ø.

1. Nielsen, Niels: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924 .... 3.10
2. Urey, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924 .... 0.65
3. Bøggild, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. 1924 3.00
4. Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. 1924 4.30
5. Juel, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924 .... 1.25
6. Nielsen, Niels: Sur une Équations de Lagrange. 1924 .... 1.25

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 9.

ON SOME RECENT INVESTIGATIONS CONCERNING MIXTURES OF STRONG ELECTROLYTES

(TRANSFERENCE NUMBERS AND AMALGAM EQUILIBRIA)

BY

NIELS BJERRUM AND LUDWIG EBERT

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1925

Pris: Kr. 0,75.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 9.

ON SOME RECENT INVESTIGATIONS CONCERNING MIXTURES OF STRONG ELECTROLYTES

(TRANSFERENCE NUMBERS AND AMALGAM EQUILIBRIA)

BY

NIELS BJERRUM AND LUDWIG EBERT

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1925

(CONTRIBUTION FROM THE CHEMICAL LABORATORY OF THE ROYAL VETERINARY AND AGRICULTURAL COLLEGE, COPENHAGEN)

I. Transference Numbers and Conductivity.

Last year R. F. Schneider and S. A. Braley published a paper[1] on transference experiments with mixtures of sodium chloride and potassium chloride. The authors arrive at the conclusion that an interpretation of their experiments is only possible on the assumption that complex ions are found in the solutions even at a salt concentration as small as 0.1 N. They characterise this as a fact speaking against the recent theories of the complete dissociation of the strong electrolytes.

As Schneider and Braley thus seem to consider that their experiments go to disprove the latest theories about electrolytes, we have subjected their material to a critical inspection and have come to the conclusion that their assertion is not tenable.

Schneider and Braley compare their experimentally determined transference numbers with calculated values. We are of opinion that the formula employed by them for the calculation is not correct, and that the correct formula gives a result more favorable to the recent theories than their own formula.

The formula employed by Schneider and Braley is taken from a paper by Braley and Hall[2]

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1121 (1923).
[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1770 (1920).

and is as follows:

$$\frac{T_{Na}}{T_K} = K \cdot \frac{C_{NaCl} \cdot \Lambda_{NaCl} / \Lambda_{0\,NaCl} \cdot \Lambda_{0\,Na}}{C_{KCl} \cdot \Lambda_{KCl} / \Lambda_{0\,KCl} \cdot \Lambda_{0\,K}}. \quad (1)$$

Here

T_{Na}, T_K	denote	Hittorf transference numbers,
C_{NaCl}, C_{KCl}	»	molal concentrations,
Λ_{NaCl}, Λ_{KCl}	»	molal conductivities,
$\Lambda_{0\,NaCl}$, $\Lambda_{0\,KCl}$	»	molal conductivities at the concentration 0

and K a constant calculated to 1.17.

Let us call the specific conductivity of a solution of sodium- and potassium-cloride $\varkappa$, and the transference numbers in the solution T_{Na}, T_K, T_{Cl}; we may then calculate the conductivities for the sodium-, potassium-, and chlorine-ions in the solution Λ_{Na}, Λ_K, Λ_{Cl} by means of the following equations:

$$C_{NaCl}\left(\Lambda_{Na} + \Lambda_{Cl}\right) + C_{KCl}\left(\Lambda_K + \Lambda_{Cl}\right) = 1000\,\varkappa \quad (2)$$

$$\frac{C_{NaCl} \cdot \Lambda_{Na}}{1000\,\varkappa} = T_{Na}; \quad \frac{C_{KCl} \cdot \Lambda_K}{1000\,\varkappa} = T_K; \quad (3), (4)$$

$$\frac{\left(C_{NaCl} + C_{KCl}\right)\Lambda_{Cl}}{1000\,\varkappa} = T_{Cl}. \quad (5)$$

From (3) and (4) we obtain

$$\frac{T_{Na}}{T_K} = \frac{C_{NaCl} \cdot \Lambda_{Na}}{C_{KCl} \cdot \Lambda_K}.[1] \quad (6)$$

There is nothing hypothetical in the equations (2)—(6). They may be said to define the quantities Λ_{Na}, Λ_K, Λ_{Cl}.

[1] A similar formula is given by G. M. J. MACKAY. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 308 (1911).

The hypothetical assumption only appears when, in order to try these equations we assume Λ_{Na}, Λ_K, Λ_{Cl} to have the same values in mixtures as they have in solutions of the pure salts with the same total salt concentration.

The recent theories on the complete dissociation of strong electrolytes involve that this asumption should be fulfilled with good approximation. It need not, however, hold good with absolute exactness as the various ions need not have exactly the same effect on the conductivity of the ion under consideration. In the main the assumption is identical with KOHLRAUSCH's old, empirically found, thesis of the additivity of the ion conductivities.

If in the formula (1) (BRALEY and HALL's formula) we introduce

$$\Lambda_{0\,Na} \cdot \frac{\Lambda_{Na\,Cl}}{\Lambda_{0\,Na\,Cl}} = \Lambda_{Na} \tag{7}$$

and corresponding expressions for Λ_K (which is permissible when the conductivities of the sodium- and chlorine-ions change proportionally with the salt concentrations), we obtain a formula

$$\frac{T_{Na}}{T_K} = K \cdot \frac{C_{Na\,Cl} \cdot \Lambda_{Na}}{C_{K\,Cl} \cdot \Lambda_K} \tag{8}$$

which only differs from (6) by the numerical factor $K = 1.17$. It is the presence of this numerical factor which makes (1) incorrect.

Formula (6) represents BRALEY and HALL's experiments far better than their own formula (1). This will appear from Table 1 (and Fig. 1).

The ion-conductivities necessary for the calculation after (6) were obtained in the following way: From NOYES and

Table 1.

Transference ratios in salt mixtures (NaCl : KCl = 1 : 1).

Total Conc.	Λ_{Na}	Λ_K	T_{Na}/T_K calc. (6)	T_{Na}/T_K obs. (Br. a. H.)	T_{Na}/T_K calc. (1)
0.2 N	41.3	61.5	0.671	0.673	0.776
0.4 N	38.9	59.3	0.657	0.656	0.760
1.6 N	—	—	—	0.643	0.700

Falk's tables of salt conductivities corrected for viscosity[1] and transference numbers[2] were calculated the conductivities for Na^+ and K^+ in the chlorides at the concentrations 0.01, 0.1, and 1 N. The transference numbers designated as true by Washburn[3] were, however, employed for 1 N.

By plotting these values against the cubic root of the concentration, the values of the transference numbers corresponding to the total salt concentrations 0.2 and 0.4 N were obtained. For the concentration 1.6 N which is also employed by Braley and Hall, the data necessary for the calculation are not at hand.

Table 1 shows how well the calculation after (6) agrees with the experimental result and how badly formula (1) agrees with them. It seems to us a specially striking fact that the deviations between Braley and Hall's experimental results and their own calculation increase with increasing dilution. According to their conception this means that the complex formation increases with increasing dilution, a result difficult to understand from the view point of the mass law.

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 471 (1912).

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1449 (1911).

[3] Zeitschr. physik. Chem. **66**, 552 (1907).

In the calculation given above we employed WASHBURN's **true** transference numbers for the concentrated solutions. This, no doubt, is of no great importance in the results, but, in principle, seems to us more correct than using the Hittorf numbers. On electrolysis of mixtures, for instance of NaCl and KCl, we obtain transference numbers which are erroneous in about the same proportion for both cations, the concentration of both ions being changed in the same way by the transferred water, no matter whether the water is transferred by the one or the other of the ions.

We shall now compare SCHNEIDER and BRALEY's measured values for T_{Na}/T_K with the calculated values, in the same way as we did with BRALEY and HALL's measurements. We get the molecular conductivities of the pure salts and the values of the transference numbers of the same solutions from NOYES and FALK's excellent tables. These values are designated "N. and F." in Table 2, while "Sch. and Br." denotes the values calculated by SCHNEIDER and BRALEY.

Table 2.

Total-Conc.	3 Na : 1 K			2 Na : 1 K			1 Na : 1 K			1 Na : 2 K			1 Na : 3 K		
	obs.	calc.		obs.	calc.		obs.	calc.		obs.	calc.		obs.	calc.	
		Sch. a. Br.	N.a.F.		Sch. a. Br.	N.a.F.		Sch. a. Br.	N.a.F.		Sch. a. Br.	N.a.F.		Sch. a. Br.	N.a.F.
0.0	—	2.40	2.05	—	1.60	1.37	—	0.799	0.685	—	0.400	0.343	—	0.266	0.228
0.1	2.12	2.35	2.03	1.46	1.57	1.35	0.749	.784	.677	0.389	.392	.339	0.235	.261	.226
0.2	1.90	2.31	2.01	1.30	1.54	1.34	.640	.770	.671	.153	.385	.336	.035	.256	.224
0.4	1.59	2.27	1.97	1.07	1.51	1.31	.510	.756	.654	.339	.378	.329	.208	.252	.219
0.8	1.81	2.22	1.95	1.18	1.48	1.30	.540	.740	.650	.343	.370	.325	.180	.247	.217
1.6	2.39	2.10	—	1.30	1.40	—	.543	.702	—	.370	.351	—	.315	.234	—

The plot in Fig. 1 will be more illustrative than Table 2. Since the value of

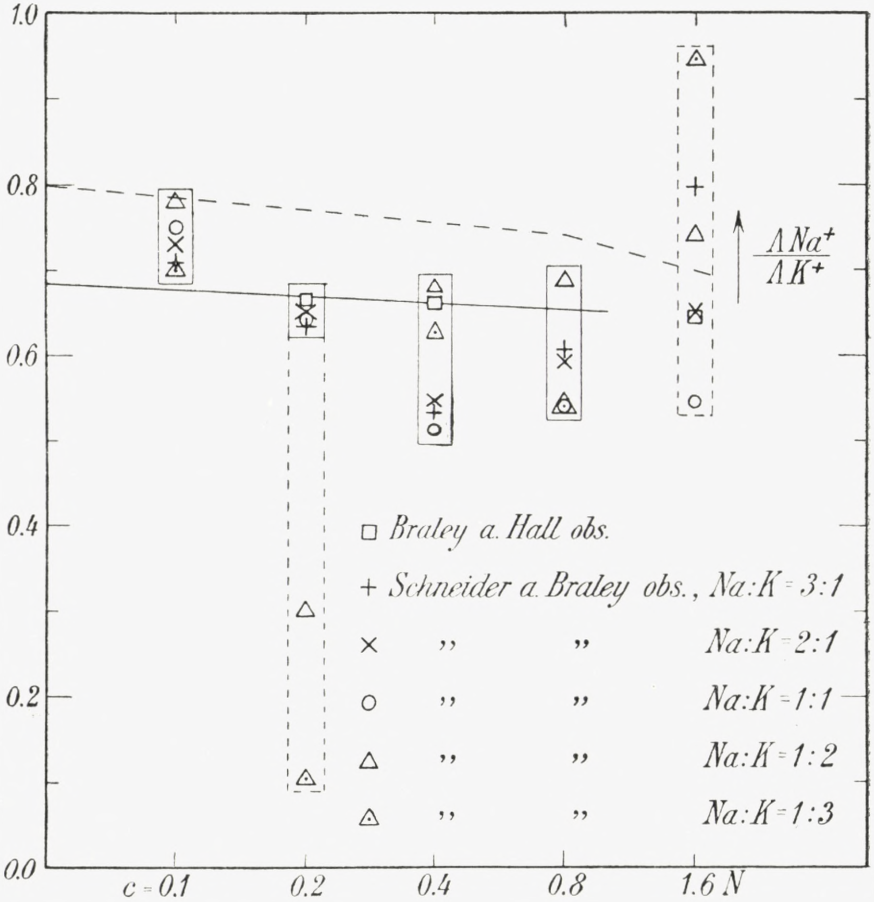


Fig. 1.

The change of mobility ratio (Λ_{Na}/Λ_{K}) in mixtures of NaCl and KCl with change of total salt concentration. The full line represents the values calculated by us and the dotted line the values calculated by Schneider and Braley.

$$\frac{\Lambda_{Na}}{\Lambda_{K}} = \frac{T_{Na}}{T_{K}} \cdot \frac{C_{KCl}}{C_{NaCl}}$$

is, according to our opinion, a constant, as long as the total salt concentration keeps constant, we plot this value against log C_{Total}.

The values calculated by us are represented by a full line, the values calculated by Schneider and Braley by a

dotted line. All the measured values are contained within the square frames. Also the measurements of BRALEY and HALL are taken into account.

The deviations of the observed values from our theoretical curves are in many cases rather considerable, but in the average much less than those from SCHNEIDER and BRALEY's theoretical curve. Rather striking are the two small experimental values at 0.2 N. At the same concentration, however, we have four values that show complete agreement with our calculated value. We also notice that the experimental values show great fluctuations at 1.6 N solutions. We may at any rate state that the great majority of the measurements for the concentrations 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 N corresponds fairly well with our theoretical values.

It is difficult to estimate how great the possible errors of analysis may be, but the rather irregular character of the deviations seems to us to render it not improbable that they are in the main caused by errors in the difficult separation of potassium from sodium. A well known fact is that the determination of transference numbers is greatly influenced even by very small errors of analysis. This view seems to be supported by two facts. Firstly: that SCHNEIDER and BRALEY's new transference determinations do not agree very well with the earlier ones by BRALEY and HALL, a fact not discussed by SCHNEIDER and BRALEY, secondly — by the fact that the most deviating experimental values are average values from single measurements that themselves differ widely: so the striking number 0.035 for 0.2 N solution and the ratio K : Na = 3 : 1 has been calculated from the numbers 0.097, 0.021, 0.003, 0.021.

It is also of interest to consider SCHNEIDER and BRALEY's

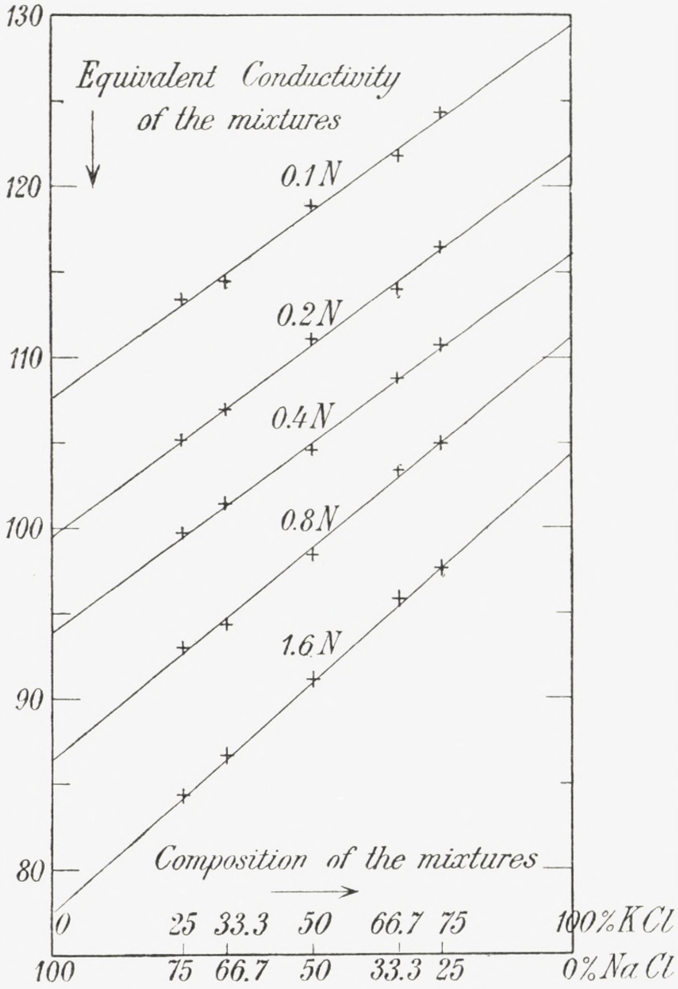


Fig. 2.
The curves obtained by plotting the equivalent conductivity of mixtures of NaCl and KCl against the mol fraction at various total salt concentrations.

conductivity measurements. If, as in Fig. 2, we plot the equivalent conductivities of the salt mixtures against the mol fraction of the mixtures, we obtain points which, for each total concentration, lie with very good approximation on a straight line.[1]

[1] By using a rational concentration scale, not only do the doubly

The greatest deviations in this graphical representation amount to ± 0.4 units in Λ, i. e. about 0.4 p. c., generally they are much smaller.

A. E. STEARN's[1] conductivity measurements in mixtures of $NaCl - KCl$, $NaBr - KBr$, $NaJ - KJ$ show quite clearly the same simple additivity within a concentration range from 0.1 N until 0.5 N. This result affords a good corroboration of the simple additivity in the properties of these salt solutions and is thus a support of the theory of the simple, not complex, composition of such solutions.

We hope with the preceding remarks to have shown that the investigations of the transference number and conductivity in mixtures of sodium- and potassium chlorides by SCHNEIDER and BRALEY cannot be used as an argument in favor of complex formation in mixed solutions of the salts of alkali metals.

II. Amalgam Equilibria.

SCHNEIDER and BRALEY claim that their theories on complex formation in sodium chloride and potassium chloride solutions agree with papers by SMITH and WELLS. Accordingly we should like to offer a few remarks on these works. According to our view the experimental data in these papers are in good agreement with the recent theory of the complete dissociation of the strong electrolytes.

curved lines in SCHNEIDER and BRALEY's Fig. 3 change into straight lines but, likewise, their figures 1, 5 and 6 lose much of their complicated appearance. It is, however, to be noted that the conductivity values for the pure salt solutions when extrapolated from our simple plot show rather considerable differences from the values following from NOYES and FALK's tables.

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 670 (1922).

In a series of papers Smith with various co-workers has carried out a number of excellent experimental investigations on the heterogeneous equilibrium between amalgams containing two light metals (Na, K, Sr) and aqueous solutions of salts of these metals.[1]

The results of these investigations are conveniently represented in tables containing the values of the following equilibrium constants:

$$K = \frac{[K_{Hg}] \cdot [Na X]}{[Na_{Hg}] \cdot [K X]}, \tag{10}$$

$$K = \frac{[Sr_{Hg}] \cdot [Na X]^2}{[Na_{Hg}]^2 \cdot [Sr X_2]}, \tag{11}$$

$$K = \frac{[Sr_{Hg}] \cdot [K X]^2}{[K_{Hg}]^2 \cdot [Sr X_2]}, \tag{12}$$

where $[K_{Hg}]$, $[Na_{Hg}]$, $[Sr_{Hg}]$ denote molal concentrations in the amalgams (mol per 1000 g mercury) and [KX], [NaX], $[SrX_2]$ molal salt concentrations in the aqueous phase.[2]

From the many experiments made by Smith and his co-workers we are able to see how K varies with the amal-

[1] M. Mc P. Smith, Amer. Chem. Journ. **37**, 506 (1907), Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 502 (1910); **35**, 39 (1913). Smith and F. R. Ball, same Journ. **39**, 179 (1917). Smith and S. A. Braley, same Journ. **39**, 1545 (1917); **40**, 197 (1918). Smith and E. A. Rees, same Journ. **40**, 1802 (1918). Smith and L. S. Wells, same Journ. **42**, 185 (1920).

[2] Smith himself uses "mol fractions" (the total amount of salt = 1) instead of molal concentrations. This creates considerable difficulties in the case of the strontium equilibria, as the expressions need not then, according to the mass action law be constant. We have recalculated all experiments to molal concentrations. For the mixtures with strontium salts, the values tabulated by Smith and his co-workers show far greater variations than our K-values.

Table 6.

The equilibrium constant K at 25°. K and Na possess the same normality in the solution.[1]
0.15—0.20 Milliequiv. of metals per 10 g. Hg.

Ion normality	NaCl—KCl	NaCl—KBr	NaCl—KJ	NaBr—KBr	NaBr—KJ	NaJ—KJ
0.1	0.453	0.461	0.457	0.456	—	—
0.2	0.454	0.453	0.452	0.449	0.448	0.448
0.5	0.439	0.445	0.430	0.439	0.433	0.430
1.0	0.427	0.425	0.409	0.412	0.406	0.398
2.0	0.402	0.395	0.365	0.367	0.360	0.350
4.0	0.342	0.330	0.295	0.299	0.276	0.262

Table 7.

The equilibrium constant K at 25°. Sr and Na, Sr and K respectively possess the same normality in the solution.

Ion normality	$KCl-SrCl_2$ 0.15—0.20 milliequiv. of metals per 10 g. Hg.[2]	$NaCl-SrCl_2$ 0.20—0.25 milliequiv. of metals per 10 g. Hg.[3]
0.05	73.61[4]	—
0.1	61.7	—
0.2	53.9	10.60
0.4	56.17	8.98
0.8	63.88	8.68
1.2	—	8.89
1.6	106.6	9.90
2.4	—	12.81
3.0	222.1[5]	—
3.2	—	20.36

[1] Wells and Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 185 (1920).
[2] Smith and Rees, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1802 (1918).
[3] Smith and Braley, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1545 (1917).
[4] 0.068 milliequiv. of metals pr. 10 g. Hg.
[5] 0.35 milliequiv. of metals pr. 10 g. Hg.

gam-concentration, with the ratio between the salt concentrations, and with the total salt concentration.

The variations of K caused by the change in the amalgam-concentration, do not here concern us. The values for K given in the following tables correspond to very nearly the same amalgam-concentration. The salt concentration ratio alters K to no great extent. The values for K given in the following tables always correspond to solutions in which the two metal salts possess the same normality.

From tables 6 and 7 it follows how K changes with the total salt concentration for all the more thoroughly investigated salt-pairs. These changes in K Smith ascribes to the existence of complexes in the salt solutions.

In the following we shall show how the changes in the K-values can be explained by the hypothesis of the complete ionisation of the strong electrolytes without assuming the existence of complexes.

The lack of constancy in K is due to the use of concentration instead of activity. In applying activity in the mass-action-expression we get a true constant, designated K_0.

We have

For Na — K: $$K_0 = K \cdot \frac{F_{Na}}{F_K}. \qquad (13)$$

For Na — Sr: $$K_0 = K \cdot \frac{F_{Na}^2}{F_{Sr}}. \qquad (14)$$

For K — Sr: $$K_0 = K \cdot \frac{F_K^2}{F_{Sr}}. \qquad (15)$$

Here F_S denotes the apparent activity coefficient for the ion S, i. e. the ratio between the activity of the non-aqueous ion (a_S) and the concentration in the solution (c_S):

$$F_S = \frac{a_S}{c_S}. \tag{16}$$

If we suppose complete dissociation we can assume that the deviation of the activity coefficient from 1 is due partly to the electric forces between the electric charges of the ions and partly to the hydration of the ions. Then the following relation will hold good[1]:

$$F_S = f_S \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right)^{m_S}. \tag{17}$$

Here f_S denotes the decrease in the activity of the ion S, due to the electric forces, m_S the hydration number of the same ion, p_0 the vapor-pressure of water and p the vapor-pressure of the solution.

By introducing in (13)—(15) expressions from formula (17) and by logarithmic transformation we obtain:

For Na — K:

$$\log K_0/K = \log f_{Na} - \log f_K + (m_{Na} - m_K) \log p_0/p. \tag{18}$$

For Na — Sr:

$$\log K_0/K = 2 \log f_{Na} - \log f_{Sr} + (2\,m_{Na} - m_{Sr}) \log p_0/p. \tag{19}$$

For K — Sr:

$$\log K_0/K = 2 \log f_K - \log f_{Sr} + (2\,m_K - m_{Sr}) \log p_0/p. \tag{20}$$

In order to explain the experiments in table 6 by means of (18), we may put $f_{Na} = f_K$, since the electric forces show approximately the same effect on the activity of ions of the same valency. For K_0 we may put the value

[1] Bjerrum, Medd. fr. K. Vet. Nobelinstitut, Stockholm **5**, Nr. 16 (1919) Zeitschr. für anorg. u. allgem. Chemie **109**, 275 (1920).

to which K approaches with decreasing salt concentration ($\log K_0 = -0.34$) and for $\log p_0/p$ the value from

$$\log p_0/p = 0.00421 \cdot t = 0.00421 \cdot 3.4 \cdot c_{Ion} = 0.0143 \cdot c_{Ion}. \quad (21)$$

Here t denotes the lowering of the freezing point of the solution, c_{Ion} is the salt-normality of the solution, and 3.4 is a value for the molecular lowering of the freezing point which can be employed with sufficient accuracy both for the sodium- and potassium-salts within the range of concentrations here employed.

From (20) we then obtain:

$$\log K_0/K = (m_{Na} - m_K) \cdot 0.0143 \cdot c_{Ion}. \quad (22)$$

In table 8 are given the values of $m_{Na} - m_K$, i. e. the difference in the sodium- and potassium-ion hydration, obtained from equation 22, for the salt pairs: KCl — NaCl and KJ — NaJ.

Table 8.

	NaCl — KCl			NaJ — KJ		
Salt-Normality	$-\log K$	$\log K_0/K$	$m_{Na} - m_K$	$-\log K$	$\log K_0/K$	$m_{Na} - m_K$
0.1 N	0.344	0.004	—	—	—	—
0.2 N	0.343	0.003	—	0.349	0.009	—
0.5 N	0.357	0.017	2.4	0.366	0.026	3.5
1.0 N	0.370	0.030	2.1	0.400	0.060	4.2
2.0 N	0.396	0.056	2.0	0.450	0.110	3.8
4.0 N	0.466	0.126	2.2	0.582	0.242	4.2
	$\log K_0 = -0.34$			$\log K_0 = -0.34$		

For each salt-pair the hydration-numbers found are sufficiently constant, but whilst the experiments with the chloride-pair can be explained by the fact that the sodium-ion combines with 2.2 more than the potassium-ion, the experiments demand a difference of 3.9 in the hydration

of the ions in the iodide-pair. For the other salt-pairs in table 6 the changes in log K correspond to hydration differences varying between 2.2 and 3.9. Since, according to our hypothesis the hydration difference should have been the same in all cases, the variation in the hydration numbers found for the various salt-pairs shows that the change of K with the salt concentration cannot be exclusively ascribed to hydration. In order to explain the results of the experiments, we must assume that the various anions have specific effects on the activity of the sodium- and potassium-ions. [1]

From investigations on non-electrolytes we know something about the effect of such forces and hence may draw certain conclusions as to their effect on electrolytes.

Solubility experiments with non-electrolytes have shown that the activity of these substances in solution is affected by the presence of foreign substances, both ions and non-electrolytes. These effects which have been called the salting-out effects ordinarily vary linearly with the concentration of the foreign substances. They may be explained partly by the hydration and partly by the dipole and quadrupole forces between the molecules. [2]

Whilst the hydration-effect only depends on the depressing effect of the foreign substances on the vapor pressure of the solvent (hence mainly on the number of their molecules), the effect of the dipole and quadrupole forces is specific for the different foreign substances.

When dealing with the activity of ions we may, besides the effects of the hydration of the ion and of its gross

[1] cf. Bjerrum, Zeitschr. physik. Chem. **104,** 424—25 (1923). Linderstrøm-Lang, Comptes Rendu des travaux du Laboratoire de Carlsberg **15,** Nr. 4 (1923).

[2] cf. P. Debye, Physik. Zeitschr. **21,** 178 (1920); Linderstrøm-Lang l. c.

charge, also expect to find effects from possible dipole — or quadrupole forces. From the experience gained from the salting-out of non-electrolytes we may expect that these effects will be proportional to the concentration of the reacting substance. For any definite salt-pair these effects will then be proportional to the concentration like the hydration effect. If then, as above, the hydration numbers are calculated without taking into account the effect of these forces, we get constant hydration numbers for each salt-pair, but on account of the specificness of the forces, the hydration numbers calculated for the various salt-pairs may differ. In order to explain the experimental results of Smith and his co-workers we must assume that the dipole- and quadrupole forces between halogen-ions and alkali-metal-ions vary in such a degree with the nature of the halogen that activity-differences corresponding to a hydration of one or two molecules of water may appear. This is what might be expected from experiments of the salting-out of non-electrolytes.

To complete the discussion we may add that the typical ion-forces, i. e. the forces between the gross charge of the ions, may also lead to specific activity differences between the ions when we take into account the non-negligible dimensions of the ions.[1]

As regards the salt-pairs KCl, $SrCl_2$, and NaCl, $SrCl_2$, according to table 7, K first decreases with rising salt concentration, and then afterwards rises again, slightly in the case of NaCl, $SrCl_2$, strongly in the case of KCl, $SrCl_2$. For the pair KCl, $SrCl_2$ the minimum value is reached at 0.2 N and for NaCl, $SrCl_2$ at 0.8 N. An understanding of these facts is gained from the formulas (19) and (20).

[1] P. Debye, l. c.; Bjerrum, Zeitschr. allg. u. anorg. Chem. **129**, 323 (1923).

In dilute solutions the influence of the terms $2 \log f_{Na} - \log f_{Sr}$ predominate as these terms decrease only by the cubic root or at most the square root of the concentration, whilst the hydration terms decrease linearly with the concentration. For the divalent strontium we can according to DEBYE[1] assume $\log f_{Sr}$ 2^2 times greater than $\log f_{Na}$. For sufficiently dilute solutions, therefore, we have

$$\log K_0/K = -2 \log f_{Na}. \qquad (23)$$

As $\log f_{Na}$ is negative and increases numerically with the concentration, according to (23) K must decrease in dilute solutions with increasing concentration. For great concentrations the hydration term will be the most important. Conditions will then be reversed, since the hydration of the strontium-ion, being greater than that of the sodium-ion and especially than that of the potassium-ion, will cause a marked rise of K. In accordance with the experiments the rise should be greatest and should occur earlier for the salt-pair KCl, $SrCl_2$.

III. Some other properties of mixed salt solutions.

It may be of interest to summarise briefly the results of some other investigations concerning mixtures of NaCl and KCl and their bearing on the question of complex formation.

KLEIN and SVANBERG[2] measured the lowering of the freezing point of such solutions. Their data are as follows:—

Conc.	Freezingpoint-Lowerings
0.5 N KCl	1.686°
0.5 N NaCl	1.688°
0.25 N KCl + 0.25 N NaCl	1.716°

[1] Physik. Zeitschr. **24,** 185 (1923).

[2] Medd. f. Kgl. Vetenskap. Akad. Nobelinstit. Stockholm, **4,** Nr. 1, p. 9 (1920).

2*

a result in direct contradiction to any theory of complex formation. Harkins and Roberts[1] seem to have observed an opposite effect, but they have not published numerical data.

A. E. Stearn's data on the viscosity of mixtures[2] show a good additivity in the fluidity even with 4.0 N solutions. Concerning the measurements of heats of dilution by the same author with G. M. Smith and R. F. Schneider[3] it will suffice to observe that a recalculation of these data on the basis of the later theories furnish a remarkable agreement with the observed values.

Summary.

It is shown how Schneider and Braley's experiments on transference-numbers in mixed solutions of NaCl and KCl might be explained on the hypothesis of the complete ionisation of the strong electrolytes. Hence these experiments cannot be used as an argument in favor of the conception that a strong complex formation takes place in such solutions.

Further it is shown how the careful experiments of Smith and his co-workers, on equilibria between amalgams and aqueous solutions of salt mixtures, might likewise be interpreted without the necessity of assuming complex formation when taking into account the more recent views on the nature of electrolytes.

Further, a complex formation would agree badly with the freezing point measurements available and with the markedly additive properties of the alkali salts.

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2678 (1916).
[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 670 (1922).
[3] Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 18, 32 (1920).

Forelagt paa Mødet den 9. Januar 1925.
Færdig fra Trykkeriet den 3. Marts 1925.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (Kr. 13,20):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2.	Jacobsen, C. & Olsen, Johs.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922	0.60
3.	Nørlund, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4.	Brønsted, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5.	Pedersen, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922	0.70
6.	Prytz, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922	0.75
7.	Pedersen, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8.	Bøggild, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9.	Wiedemann, E. und Frank, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10.	Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2.	Kampé de Fériet, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3.	Hansen, H. M., Takamine, T., and Werner, Sven: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4.	Nielsen, Niels: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5.	Nielsen, Niels: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25

Kr. Ø.

6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923. .... 1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923. .... 0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923. .... 0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924. .... 0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924. .... 1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924. .... 1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924. .... 1.00

6. BIND:

Kr. Ø.

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924. .... 3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924 .... 0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. 1924 3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. 1924 4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924. .... 1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924 .... 1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. (Under Pressen).
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924 .... 0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925 .... 0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. (Under Pressen).

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 10.

DIE UNGLEICHUNGEN FÜR ZWEIMAL DIFFERENTIIERBARE FUNKTIONEN

VON

EDMUND LANDAU

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1925

Pris: Kr. 1,60.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

MATHEMATISK-FYSISKE
MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

6. BIND

MED 10 TAVLER

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1924—25

INDHOLD

1. Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. Par Niels Nielsen.

2. On the Effect of Perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. By H. C. Urey.

3. On the Labradorization of the Feldspars. By O. B. Bøggild. With one Plate.

4. Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Af P. O. Pedersen. Med 7 Tavler.

5. Über Flächen von Maximalindex. Von C. Juel.

6. Sur une Équation de Lagrange. Par Niels Nielsen.

7. Recherches sur les propriétés du Hafnium. Par G. de Hevesy. Avec 2 Planches.

8. Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. Von Harald Bohr.

9. On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). By Niels Bjerrum and Ludwig Ebert.

10. Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. Von Edmund Landau.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematatisk-fysiske Meddelelser. **VI,** 10.

DIE UNGLEICHUNGEN FÜR ZWEIMAL DIFFERENTIIERBARE FUNKTIONEN

VON

EDMUND LANDAU

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1925

Einleitung.

Alle vorkommenden Zahlen seien reell. Falls von einer Funktion in einem Intervall ein- oder zweimalige Differentiierbarkeit vorausgesetzt oder behauptet wird, ist nur von endlichen Ableitungen die Rede und an den Intervallenden die ein- oder zweimalige Differentiierbarkeit nach innen gemeint.

In meiner Arbeit Einige Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen [Proceedings of the London Mathematical Society, Ser. II, Bd. XIII (1914), S. 43—49] habe ich u. a. folgende Tatsachen festgestellt.

1) In einem Intervall der Länge $\geqq 2$ sei

(1) $$|f(x)| \leqq 1$$

und

(2) $$|f''(x)| \leqq 1.$$

Dann ist dort

$$|f'(x)| \leqq 2,$$

aber für kein $\delta > 0$ stets

$$|f'(x)| \leqq 2-\delta.$$

2) In einem Intervall der Länge $\geqq 2\sqrt{2}$ gelte (1) und (2). Dann ist in seinem Mittelpunkt ξ

$$|f'(\xi)| \leqq \sqrt{2},$$

aber für kein $\delta > 0$ stets

$$|f'(\xi)| \leqq \sqrt{2} - \delta.$$

3) In einem Intervall der Länge $\geqq 2$ gelte (1) und

$$f''(x) \leqq 1.$$

Dann ist in seinem rechten Endpunkt ξ

$$f'(\xi) \leqq 2,$$

aber für kein $\delta > 0$ stets

$$f'(\xi) \leqq 2 - \delta.$$

So entstehen die folgenden $3 \cdot 7 = 21$ Fragen, welche ich sämtlich in dieser Abhandlung beantworten werde:

Gegeben seien 7 Zahlen

$$u, \ v, \ \xi, \ A, \ B, \ \alpha, \ \beta$$

oder auch nur 6 Zahlen, nämlich die eben genannten ohne α oder ohne β. Es sei

$$u < v, \quad u \leqq \xi \leqq v, \quad A < B$$

und, falls α und β gegeben sind,

$$-\alpha \leqq \beta.$$

Es sei $f(x)$ für $u \leqq x \leqq v$ zweimal differentiierbar. Für $u \leqq x \leqq v$ sei erstens

$$A \leqq f(x) \leqq B$$

und zweitens entweder

$$-2\alpha \leqq f''(x) \leqq 2\beta,$$

oder (wenn kein α gegeben ist)

$$f''(x) \leqq 2\beta,$$

oder (wenn kein β gegeben ist)

$$-2\alpha \leqq f''(x).$$

1) Für welche Systeme der 7 bezw. 6 Zahlen liegt in den Voraussetzungen ein Widerspruch?

2) Wenn das System so beschaffen ist, dass kein Widerspruch vorliegt, wann gibt es eine nur von den gegebenen Zahlen (nicht von der Funktion) abhängige Zahl ψ, so dass stets

$$f'(\xi) \leqq \psi$$

ist?

3) Wenn es ein ψ gibt, welches ist die kleinste Schranke χ, die nur von den gegebenen Zahlen abhängt? (Es muss dann ein χ geben; denn wenn χ die untere Grenze aller zulässigen ψ ist, so ist für jedes $\delta > 0$

$$f'(\xi) \leqq \chi + \delta,$$

also

$$f'(\xi) \leqq \chi.$$

χ ist also dadurch charakterisiert, dass stets

$$f'(\xi) \leqq \chi,$$

aber für jedes $\delta > 0$ bei passender Funktion

$$f'(\xi) > \chi - \delta$$

ist.)

4) Für welche Systeme gilt stets

$$f'(\xi) < \chi,$$

und für welche gibt es eine Funktion mit

$$f'(\xi) = \chi?$$

5), 6), 7) Dieselben Fragen wie 2), 3), 4) für die untere Schranke von $f'(\xi)$.

Von der Annahme

$$A = B,$$

d. h.

$$f(x) = A \text{ für } u \leqq x \leqq v$$

habe ich nicht gesprochen, weil hier alles trivial ist. Denn dann ist für $u \leqq x \leqq v$

$$f'(x) = 0,$$
$$f''(x) = 0.$$

Für $\beta < 0$ und für $0 < -\alpha$ liegt also ein Widerspruch vor; sonst ist 0 die wahre, stets erreichte obere und untere Schranke von $f'(\xi)$.

Andererseits kann keine der beiden Voraussetzungen

$$A \leqq f(x), \quad f(x) \leqq B$$

gestrichen werden, ohne dass $f'(\xi)$ für jedes ξ des Intervalles aufhört, nach oben beschränkt zu sein und nach unten beschränkt zu sein (während ein Widerspruch in den Voraussetzungen niemals vorliegt). Denn bereits aus

$$A \leqq f(x), \quad f''(x) = 2\lambda$$

folgt das soeben Gesagte, bezw. aus

$$f(x) \leqq B, \quad f''(x) = 2\lambda$$

desgleichen. In der Tat erfüllen bei jedem $K \geqq 0$ die beiden Funktionen

$$f(x) = A + |\lambda| \text{ Max.}(u^2, v^2) + K(x-u) + \lambda x^2,$$
$$f(x) = A + |\lambda| \text{ Max.}(u^2, v^2) - K(x-v) + \lambda x^2$$

bezw.

$$f(x) = B - |\lambda| \text{ Max.}(u^2, v^2) + K(x-v) + \lambda x^2,$$
$$f(x) = B - |\lambda| \text{ Max.}(u^2, v^2) - K(x-u) + \lambda x^2$$

die Voraussetzungen, und es ist jedesmal bei der ersten Funktion

$$f'(\xi) = K + 2\lambda\xi$$

nicht nach oben beschränkt, bei der zweiten Funktion

$$f'(\xi) = -K + 2\lambda\xi$$

nicht nach unten beschränkt, da die Wahl des $K \geqq 0$ freisteht.

Ich habe demgemäss nur obige 21 Fragen zu beantworten, um alles zum Thema Gehörige klarzulegen.

Ich schicke voraus, dass durch triviale Transformationen (Streckung, Verschiebung und Umklappung der unabhängigen, sowie der abhängigen Variablen) sich alles darauf zurückführen lässt, dass

erstens nur nach der oberen Schranke (Existenz, Wert, Erreichbarkeit) gefragt wird;

zweitens $u = 0$, $v = 1$ (d. h. das Intervall $0 \leqq x \leqq 1$) ist;

drittens $A = -1$, $B = 1$ ist (d. h. (1) gilt);

viertens, wenn α und β gegeben sind,

(3) $$\beta\xi \leqq \alpha(1-\xi)$$

ist; wenn nur eine dieser beiden Zahlen gegeben ist, diese β ist.

Dies erkennt man sofort durch vier Einzelschritte.

Erstens: Wird nach der unteren Schranke gefragt, so betrachte man

$$F(x) = -f(x)$$

mit den zugehörigen Zahlen

$$u,\ v,\ \xi,\ -B,\ -A,\ -\beta,\ -\alpha,$$

von denen eventuell die siebente oder sechste fortfällt. Für $u \leqq x \leqq v$ ist wegen

$$F''(x) = -f''(x)$$

in der Tat

$$-B \leqq F(x) \leqq -A,$$

$$-2\beta \leqq F''(x) \leqq 2\alpha \text{ bezw. } -2\beta \leqq F''(x) \text{ bezw. } F''(x) \leqq 2\alpha.$$

Wegen

$$F'(\xi) = -f'(\xi)$$

folgt also bezw. aus

$F'(\xi)$ nach oben unbeschränkt, $\leqq X$, $> X - \delta$, $< X$, $= X$,

dass

$f'(\xi)$ nach unten unbeschränkt, $\geqq -X$, $< -X + \delta$, $> -X$, $= -X$

ist.

Zweitens: Um das x-Intervall $(u \ldots v)$ auf $(0 \ldots 1)$ zu reduzieren, betrachte man

$$F(x) = f\big(u + (v-u)x\big)$$

mit den zugehörigen Zahlen

$$0,\ 1,\ \frac{\xi - u}{v - u},\ A,\ B,\ (v-u)^2\alpha,\ (v-u)^2\beta,$$

eventuell ohne sechste oder siebente. Für $0 \leqq x \leqq 1$ ist wegen

$$F''(x) = (v-u)^2 f''\big(u + (v-u)x\big)$$

in der Tat

$$A \leqq F(x) \leqq B,$$

$$-2(v-u)^2\alpha \leqq F''(x) \leqq 2(v-u)^2\beta$$
$$\text{bezw. } F''(x) \leqq 2(v-u)^2\beta$$
$$\text{bezw. } -2(v-u)^2\alpha \leqq F''(x).$$

Wegen

$$F'\left(\frac{\xi - u}{v - u}\right) = (v-u) f'(\xi)$$

folgt also bezw. aus

$F'\left(\frac{\xi - u}{v - u}\right)$ nach oben unbeschränkt, $\leqq X$, $> X - \delta$, $< X$, $= X$,

dass

$f'(\xi)$ nach oben unbeschränkt, $\leqq \frac{X}{v-u}$, $> \frac{X-\delta}{v-u}$, $< \frac{X}{v-u}$, $= \frac{X}{v-u}$

ist.

Drittens: Um das Intervall der abhängigen Variabeln von $(A \dots B)$ auf $(-1 \dots 1)$ zu reduzieren, betrachte man

$$F(x) = \frac{2f(x) - B - A}{B - A}$$

mit den zugehörigen Zahlen

$$0, 1, \xi, \quad -1, 1, \frac{2\alpha}{B-A}, \frac{2\beta}{B-A},$$

eventuell ohne sechste oder siebente. Für $0 \leqq x \leqq 1$ ist wegen

$$F''(x) = \frac{2}{B-A} f''(x)$$

in der Tat

$$-1 \leqq F(x) \leqq 1,$$

$$-2\frac{2\alpha}{B-A} \leqq F''(x) \leqq 2\frac{2\beta}{B-A} \text{ bezw. } F''(x) \leqq 2\frac{2\beta}{B-A}$$

$$\text{bezw.} -2\frac{2\alpha}{B-A} \leqq F''(x).$$

Wegen

$$F'(\xi) = \frac{2}{B-A} f'(\xi)$$

folgt also bezw. aus

$F'(\xi)$ nach oben unbeschränkt, $\leqq X$, $> X - \delta$, $< X$, $= X$,

dass

$f'(\xi)$ nach oben unbeschränkt, $\leqq \frac{B-A}{2} X$, $> \frac{B-A}{2}(X-\delta)$, $< \frac{B-A}{2} X$, $= \frac{B-A}{2} X$

ist.

Viertens: 1) Um im Falle, dass α und β gegeben sind, alles auf

(3) $$\beta\xi \leqq \alpha(1-\xi)$$

zu reduzieren, betrachte man

(4) $$F(x) = -f(1-x)$$

mit den zugehörigen Zahlen

$$0,\ 1,\ 1-\xi,\ -1,\ 1,\ \beta,\ \alpha.$$

Wegen

(5) $$F''(x) = -f''(1-x)$$

ist für $0 \leqq x \leqq 1$ in der Tat

(6) $$|F(x)| \leqq 1,$$

$$-2\beta \leqq F''(x) \leqq 2\alpha.$$

Wegen

(7) $$F'(1-\xi) = f'(\xi)$$

folgt also bezw. aus

(8) $F'(1-\xi)$ nach oben unbeschränkt, $\leqq X$, $> X-\delta$, $< X$, $= X$,

dass

(9) $f'(\xi)$ nach oben unbeschränkt, $\leqq X$, $> X-\delta$, $< X$, $= X$

ist. Falls nun

$$\beta\xi > \alpha(1-\xi)$$

ist, gilt für die neuen Zahlen

$$\Xi = 1-\xi,\quad A = \beta,\quad B = \alpha$$

$$B\Xi < A(1-\Xi),$$

also

$$B\Xi \leqq A(1-\Xi),$$

womit die gewünschte Reduktion geleistet ist.

Die Bedingungen

$$0 \leqq \xi \leqq 1,\quad -\alpha \leqq \beta,\quad \beta\xi \leqq \alpha(1-\xi)$$

sind übrigens im Falle

$$0 < -\alpha$$

unverträglich. Im Falle

$$\beta < 0$$

folgt aus

$$0 \leqq \xi \leqq 1, \ -\alpha \leqq \beta$$

von selbst (3); im Falle

$$-\alpha \leqq 0 \leqq \beta$$

ist (3) mindestens für $\xi = 0$ erfüllt.

2) Um den Fall, dass nur α, nicht β gegeben ist, auf den zu reduzieren, dass nur β gegeben ist, betrachte man auch die Funktion (4) mit den zugehörigen Zahlen

$$0, \ 1, \ 1-\xi, \ -1, \ 1 \text{ und an siebenter Stelle } \alpha.$$

Wegen (5) gilt für $0 \leqq x \leqq 1$ in der Tat (6) und

$$F''(x) \leqq 2\alpha.$$

Wegen (7) folgt also bezw. (9) aus (8).

Somit habe ich in dieser Abhandlung die folgenden Fragen zu beantworten, in denen nur 3 bezw. 2 Parameter verbleiben:

Gegeben seien 3 Zahlen

$$\xi, \ \alpha, \ \beta$$

mit

$$0 \leqq \xi \leqq 1, \ -\alpha \leqq 0 \leqq \beta, \ \beta\xi \leqq \alpha(1-\xi)$$

oder

$$0 \leqq \xi \leqq 1, \ -\alpha \leqq \beta < 0;$$

bezw. 2 Zahlen

$$\xi, \ \beta$$

mit

$$0 \leqq \xi \leqq 1.$$

Für $0 \leqq x \leqq 1$ sei

$$|f(x)| \leqq 1$$

und

$$-2\alpha \leqq f''(x) \leqq 2\beta$$

bezw.

$$f''(x) \leqq 2\beta.$$

1) Für welche Systeme ξ, α, β bezw. ξ, β liegt in den Voraussetzungen ein Widerspruch?

2) Wenn keiner vorliegt: Für welche Systeme gibt es eine nur von ihnen abhängige obere Schranke für $f'(\xi)$?

3) Wenn es eine solche gibt, welches ist ihr kleinstmöglicher Wert?

4) Und wann wird dieser bei passender Funktion erreicht?

Der Wortlaut der im folgenden zu gebenden Antworten ist, wie sich zeigen wird, lang; daher muss man damit zufrieden sein, dass die Beweise der Behauptungen nicht viel länger sind als der Wortlaut der Behauptungen selbst. Da die Lösung des ganzen Problems **nicht** zwangsläufig aus Extremalbetrachtungen folgt, habe ich mich entschlossen, diese Arbeit zu veröffentlichen, obgleich sie nur mit dem Taylorschen Satz sowie Strecken und Bogen von Parabeln zweiter und dritter Ordnung operiert, also sehr elementar ist. Aber nachdem ich einmal überall durchgekommen bin, wird diese sehr anspruchlose Arbeit mindestens als Material für Übungsaufgaben manchem Leser willkommen sein. Sie hat mir mehr Mühe gemacht als manche wichtigere Abhandlung und soll daher nicht in meinem Schrank vergraben bleiben.

§ 1.

$$-\alpha \leqq 0 \leqq \beta.$$

Hilfssatz 1: Es sei

$$\xi \geqq 0,\ \eta \geqq 0,\ \xi + \eta = 1,$$
$$\alpha \geqq 0,\ \beta \geqq 0,$$
$$(10)\qquad \beta\xi \leqq \alpha\eta,$$
$$\varphi(s, t) = \frac{2 + \beta s^2 + \alpha t^2}{s + t} \quad \text{für } s + t \neq 0.$$

Es werde gesetzt:

$$L = L(\xi, \alpha, \beta) = \begin{cases} 2\sqrt{\dfrac{2\alpha\beta}{\alpha+\beta}}, & \text{falls } \beta(\alpha+\beta)\xi^2 > 2\alpha, \\ -2\alpha\xi + 2\sqrt{\alpha\left(2 + (\alpha+\beta)\xi^2\right)}, & \\ \qquad \text{falls } \beta(\alpha+\beta)\xi^2 \leqq 2\alpha,\ \alpha > 2 + (\alpha+\beta)\xi^2, & \\ 2 + \beta\xi^2 + \alpha\eta^2, & \\ \qquad \text{falls } \beta(\alpha+\beta)\xi^2 \leqq 2\alpha,\ \alpha \leqq 2 + (\alpha+\beta)\xi^2; & \end{cases}$$

diese drei Fälle seien kurz Fall 1), 2), 3) genannt.

Behauptet wird die Existenz zweier Zahlen a, b mit folgenden Eigenschaften:

$$\varphi(a, b) = L;$$

überdies

$$L = 2\alpha b = 2\beta a,\quad 0 < a < \xi,\quad 0 < b < \eta \quad \text{im Fall 1)},$$
$$L = 2\alpha b \geqq 2\beta a,\quad a = \xi,\quad 0 < b < \eta \quad \text{im Fall 2)},$$
$$L \geqq 2\alpha b \geqq 2\beta a,\quad a = \xi,\quad b = \eta \quad \text{im Fall 3)}.$$

Vorbemerkung: Der Leser mag sich selbst überlegen — es ist für meinen Zweck ohne Belang — dass L das Minimum von $\varphi(s, t)$ im Gebiet $0 \leqq s \leqq \xi$, $0 \leqq t \leqq \eta$ ohne $s = t = 0$ ist und nur im Punkte (a, b) erreicht wird.

Beweis: 1) Es sei

$$(11)\qquad \beta(\alpha + \beta)\xi^2 > 2\alpha;$$

dann ist

$$\beta > 0,$$

$$\beta^2 (\alpha + \beta) \xi^2 > 2\alpha\beta,$$

also nach (10)

$$\alpha^2 (\alpha + \beta) \eta^2 > 2\alpha\beta,$$

$$\alpha > 0,$$

$$\alpha (\alpha + \beta) \eta^2 > 2\beta.$$

Ich setze

$$a = \sqrt{\frac{2\alpha}{\beta(\alpha+\beta)}}, \quad b = \sqrt{\frac{2\beta}{\alpha(\alpha+\beta)}}.$$

Nach (11) und obigen Folgerungen daraus ist

$$0 < a < \xi, \quad 0 < b < \eta;$$

ferner ergibt sich

$$2 + \beta a^2 + \alpha b^2 = 2 + \frac{2\alpha}{\alpha+\beta} + \frac{2\beta}{\alpha+\beta} = 4,$$

$$a + b = \frac{\sqrt{2}(\alpha+\beta)}{\sqrt{\alpha\beta(\alpha+\beta)}} = \sqrt{\frac{2(\alpha+\beta)}{\alpha\beta}},$$

$$\varphi(a, b) = 4\sqrt{\frac{\alpha\beta}{2(\alpha+\beta)}} = 2\sqrt{\frac{2\alpha\beta}{\alpha+\beta}} = L = 2\alpha b = 2\beta a.$$

2) Es sei

(12) $$\beta(\alpha+\beta)\xi^2 \leqq 2\alpha$$

und

(13) $$\alpha > 2 + (\alpha+\beta)\xi^2,$$

also

$$\alpha > 0.$$

Ich setze

$$a = \xi, \; b = -\xi + \sqrt{\frac{2 + (\alpha+\beta)\xi^2}{\alpha}}.$$

Nach (13) ist

$$0 = -\xi + \sqrt{\frac{\alpha \xi^2}{\alpha}} < -\xi + \sqrt{\frac{2 + (\alpha + \beta)\xi^2}{\alpha}} = b < -\xi + 1 = \eta,$$

$$\begin{aligned} &2 + \beta a^2 + \alpha b^2 \\ &= 2 + \beta \xi^2 + \alpha \xi^2 - 2\xi \sqrt{\alpha}\sqrt{2 + (\alpha + \beta)\xi^2} + 2 + (\alpha + \beta)\xi^2 \\ &= 2\left(2 + (\alpha + \beta)\xi^2\right) - 2\xi\sqrt{\alpha}\sqrt{2 + (\alpha + \beta)\xi^2}, \end{aligned}$$

$$a + b = \xi + b = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\sqrt{2 + (\alpha + \beta)\xi^2},$$

$$\varphi(a, b) = 2\sqrt{\alpha}\sqrt{2 + (\alpha + \beta)\xi^2} - 2\alpha\xi = L = 2\alpha b$$

und nach (12)

$$\begin{aligned} L &= -2\alpha\xi + 2\sqrt{2\alpha + \alpha(\alpha + \beta)\xi^2} \\ &\geqq -2\alpha\xi + 2\sqrt{\beta(\alpha + \beta)\xi^2 + \alpha(\alpha + \beta)\xi^2} \\ &= -2\alpha\xi + 2(\alpha + \beta)\xi = 2\beta\xi = 2\beta a. \end{aligned}$$

3) Es gelte (12) und

$$\alpha \leqq 2 + (\alpha + \beta)\xi^2. \tag{14}$$

Ich setze

$$a = \xi, \quad b = \eta.$$

Nach (14) und (10) ist

$$\begin{aligned} \varphi(a, b) &= \frac{2 + \beta\xi^2 + \alpha\eta^2}{\xi + \eta} = 2 + \beta\xi^2 + \alpha\eta^2 \\ &= L \geqq \alpha - \alpha\xi^2 + \alpha\eta^2 = \alpha - \alpha(1 - \eta)^2 + \alpha\eta^2 \\ &= 2\alpha\eta = 2\alpha b \geqq 2\beta\xi = 2\beta a. \end{aligned}$$

Hilfssatz 2: Es sei $F(x)$ für $0 \leqq x \leqq 1$ differentiierbar. Die Strecke $0 \leqq x \leqq 1$ zerfalle in 4 Teilstrecken, auf deren jeder $F''(x)$ vorhanden und konstant ist. (In drei Punkten der Strecke $0 \leqq x \leqq 1$ darf also $F''_-(x)$ von $F''_+(x)$ verschieden sein.) Es sei

$$|F(x)| \leqq 1 \qquad \text{für } 0 \leqq x \leqq 1,$$
$$-\alpha \leqq 0 \leqq \beta,$$
$$-2\alpha \leqq F''(x) \leqq 2\beta \qquad \text{auf jeder der 4 Teilstrecken,}$$
$$0 < \xi < 1,$$
$$F'(\xi) = A.$$

Dann gibt es zu jedem $\delta > 0$ eine Funktion $f(x)$ mit folgenden Eigenschaften: Für $0 \leqq x \leqq 1$ ist $f''(x)$ vorhanden,

$$|f(x)| \leqq 1,$$
$$-2\alpha \leqq f''(x) \leqq 2\beta;$$

ferner ist

$$f'(\xi) > A - \delta.$$

Beweis: Aus den Voraussetzungen folgt jedenfalls

$$F'(x) = F'(0) + \int_0^x F''(z)\, dz \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq 1$$

(uneigentliches Integral, indem der Integrand in drei Punkten nicht definiert zu sein braucht); denn für jedes Intervall $(u \ldots v)$, das ganz einer der vier Teilstrecken angehört, ist

$$F'(v) = F'(u) + \int_u^v F''(z)\, dz.$$

Daher ist für $0 \leqq x \leqq 1$

$$F(x) = F(0) + xF'(0) + \int_0^x dy \int_0^y F''(z)\, dz.$$

Man bösche nun die etwaigen Sprünge von $F''(x)$ steil ab, indem ein positives ε unterhalb der kleinsten Teilstreckenlänge gewählt wird, vom zweiten, dritten und vierten Teilintervall auf je einem Anfangsstück der Länge ε die Funktion $h(x)$ von dem Werte des $F''(x)$ im vorigen Intervall linear zum neuen Wert geht; aber im übrigen

(d. h. auf der vollen ersten und dem Rest der übrigen Teilstrecken) $h(x)$ gleich dem alten $F''(x)$ gesetzt wird. Dann ist $h(x)$ für $0 \leqq x \leqq 1$ stetig, und dort gilt

$$-2\alpha \leqq h(x) \leqq 2\beta.$$

Da jeder Sprung $\leqq 2(\alpha+\beta)$ war, ist ferner

$$\int_0^1 |h(x) - F''(x)|\, dx \leqq 3 \cdot 2(\alpha+\beta)\,\varepsilon = c\,\varepsilon.$$

Nun setze ich

$$g(x) = F(0) + xF'(0) + \int_0^x dy \int_0^y h(z)\, dz.$$

Dann ist für $0 \leqq x \leqq 1$

$$-2\alpha \leqq g''(x) = h(x) \leqq 2\beta,$$

$$|g(x) - F(x)| = \left| \int_0^x dy \int_0^y \big(h(z) - F''(z)\big)\, dz \right|$$

$$\leqq \int_0^1 dy \int_0^1 |h(z) - F''(z)|\, dz \leqq c\,\varepsilon,$$

$$|g(x)| \leqq |F(x)| + c\,\varepsilon \leqq 1 + c\,\varepsilon,$$

$$|g'(\xi) - F'(\xi)| = \left| \int_0^\xi \big(h(z) - F''(z)\big)\, dz \right|$$

$$\leqq \int_0^1 |h(z) - F''(z)|\, dz \leqq c\,\varepsilon,$$

$$g'(\xi) \geqq F'(\xi) - c\,\varepsilon = \varDelta - c\,\varepsilon.$$

Schliesslich werde

$$f(x) = \frac{g(x)}{1 + c\,\varepsilon}$$

gesetzt; dann ist für $0 \leqq x \leqq 1$

$$|f(x)| = \frac{|g(x)|}{1+c\varepsilon} \leqq 1,$$

$$-2\alpha \leqq -\frac{2\alpha}{1+c\varepsilon} \leqq f''(x) = \frac{g''(x)}{1+c\varepsilon} \leqq \frac{2\beta}{1+c\varepsilon} \leqq 2\beta,$$

$$f'(\xi) = \frac{g'(\xi)}{1+c\varepsilon} \geqq \frac{\Lambda - c\varepsilon}{1+c\varepsilon}.$$

Ist $\delta > 0$ gegeben, so ist bei passendem $\varepsilon(\delta) > 0$

$$\frac{\Lambda - c\varepsilon}{1+c\varepsilon} > \Lambda - \delta,$$

also

$$f'(\xi) > \Lambda - \delta.$$

Hauptsatz 1: Es sei:

$$-\alpha \leqq 0 \leqq \beta.$$

Für $0 \leqq x \leqq 1$ sei

(15) $$|f(x)| \leqq 1$$

und

(16) $$-2\alpha \leqq f''(x) \leqq 2\beta.$$

Es sei

$$0 \leqq \xi \leqq 1,$$

$$\eta = 1 - \xi,$$

(10) $$\beta\xi \leqq \alpha\eta.$$

Behauptet wird:

I) Nie liegt ein Widerspruch vor.

II) Stets ist

$$f'(\xi) \leqq L,$$

wo $L = L(\xi, \alpha, \beta)$ die Zahl aus Hilfssatz 1 ist.

III) In jedem der drei Fälle

$$\alpha = \beta = 0;$$

$$\alpha > 0, \quad \beta = 0, \quad \xi = 1;$$

$$\alpha + \beta > 0, \quad \xi = 0$$

gibt es eine Funktion mit

$$f'(\xi) = L.$$

IV) Sonst ist stets

$$f'(\xi) < L.$$

V) Zu jedem $\delta > 0$ gibt es eine Funktion mit

$$f'(\xi) > L - \delta.$$

Vorbemerkung: Insbesondere ist also L die in der Einleitung mit $\chi(0, 1, \xi, -1, 1, \alpha, \beta)$ bezeichnete Zahl.

Beweis: I) Die Funktion

$$f(x) = 0 \qquad \text{für } 0 \leqq x \leqq 1$$

genügt sicher den Voraussetzungen (15), (16).

II) Für einen späteren Zweck bitte ich zu beachten, dass ich bis (21) einschliesslich keinen Gebrauch von den Annahmen

$$-\alpha \leqq 0 \leqq \beta, \quad \beta\xi \leqq \alpha\eta$$

mache.

a, b seien zunächst nur den Bedingungen

$$0 \leqq a \leqq \xi, \quad 0 \leqq b \leqq \eta, \quad a + b > 0$$

unterworfen. Dann ist

$$0 \leqq \xi - a \leqq \xi \leqq \xi + b \leqq \xi + \eta = 1,$$

also, da $f'(x)$ für $0 \leqq x \leqq 1$ stetig ist,

$$-f(\xi - a) + f(\xi + b) + \int_{\xi - a}^{\xi} \bigl(f'(\xi) - f'(x)\bigr)\, dx$$

$$- \int_{\xi}^{\xi + b} \bigl(f'(x) - f'(\xi)\bigr)\, dx$$

$$= -f(\xi - a) + f(\xi + b) + a f'(\xi) - f(\xi) + f(\xi - a)$$

$$- f(\xi + b) + f(\xi) + b f'(\xi)$$

$$= (a + b) f'(\xi). \tag{17}$$

Nach dem Mittelwertsatz ist, wegen $f''(x) \leqq 2\beta$,

(18) $f'(\xi)-f'(x) \leqq 2\beta(\xi-x)$ für $\xi-a \leqq x \leqq \xi$;

wegen $f''(x) \geqq -2\alpha$ andererseits

(19) $f'(x)-f'(\xi) \geqq -2\alpha(x-\xi)$ für $\xi \leqq x \leqq \xi+b$.

(17), (18), (19) ergeben

$$(a+b)f'(\xi) \leqq -f(\xi-a)+f(\xi+b)$$
$$+2\beta\int_{\xi-a}^{\xi}(\xi-x)\,dx+2\alpha\int_{\xi}^{\xi+b}(x-\xi)\,dx,$$

(20) $$f'(\xi) \leqq \frac{-f(\xi-a)+f(\xi+b)+\beta a^2+\alpha b^2}{a+b}.$$

Aus (20) folgt, wegen (15),

(21) $$f'(\xi) \leqq \frac{2+\beta a^2+\alpha b^2}{a+b}.$$

Nun verstehe ich unter a, b die speziellen, nur von ξ, α, β abhängigen Zahlen aus Hilfssatz 1. Dann ist

$$f'(\xi) \leqq \varphi(a, b) = L.$$

III) **Erstens und zweitens:** Es sei

$$\alpha = \beta = 0,$$

oder es sei

$$\alpha > 0, \quad \beta = 0, \quad \xi = 1.$$

Dann liegt sicher Fall 3) des Hilfssatzes 1 vor, da

$$\beta(\alpha+\beta)\xi^2 = 0 \leqq 2\alpha, \quad \alpha \leqq 2+\alpha\xi^2 = 2+(\alpha+\beta)\xi^2$$

ist. Daher ist

$$L = 2+\beta\xi^2+\alpha\eta^2 = 2.$$

Es leistet

$$f(x) = -1+2x$$

das Gewünschte. Denn für $0 \leqq x \leqq 1$ ist

$$-1 \leqq f(x) \leqq 1,$$
$$-2\alpha \leqq f''(x) = 0 \leqq 2\beta;$$

ferner ist

$$f'(\xi) = 2 = L.$$

Drittens: Es sei:

$$\alpha + \beta > 0, \quad \xi = 0.$$

Dann ist

$$\beta(\alpha+\beta)\xi^2 = 0 \leqq 2\alpha, \quad 2 + (\alpha+\beta)\xi^2 = 2,$$

und es liegt Fall 2) oder Fall 3) des Hilfssatzes 1 vor, je nachdem $\alpha > 2$ oder $\alpha \leqq 2$ ist.

Ist $\alpha > 2$, so ist

$$L = 2\sqrt{2\alpha}, \quad b = \frac{L}{2\alpha} = \sqrt{\frac{2}{\alpha}};$$

ist $\alpha \leqq 2$, so ist

$$L = 2 + \alpha, \quad b = 1.$$

Es leistet jedenfalls die Funktion

$$f(x) = -1 + Lx - \alpha x^2$$

zunächst im Intervall $0 \leqq x \leqq b$ das Gewünschte, so dass $\alpha \leqq 2$ wegen $b = 1$ erledigt ist. In der Tat ist für $0 \leqq x \leqq b$

$$-2\alpha \leqq f''(x) = -2\alpha \leqq 2\beta,$$
$$f'(\xi) = f'(0) = L,$$
$$f'(x) = L - 2\alpha x \geqq L - 2\alpha b \geqq 0,$$
$$f(0) = -1,$$
$$f(b) = -1 + Lb - \alpha b^2 = \begin{cases} -1+4-2 = 1, & \text{falls } \alpha > 2, \\ -1+2+\alpha-\alpha = 1, & \text{falls } \alpha \leqq 2, \end{cases}$$
$$-1 \leqq f(x) \leqq 1.$$

Es lässt sich nun im Falle $\alpha > 2$ unter Aufrechterhaltung der Bedingungen (15), (16) diese Funktion $f(x)$ von b bis 1 fortsetzen; hierbei muss

$$f(b) = 1, \quad f'_+(b) = f'_-(b) = L - 2\alpha b = 0,$$
$$f''_+(b) = f''_-(b) = -2\alpha$$

erfüllt sein.

Ich wähle ε so, dass

$$\varepsilon > 0, \quad b + \varepsilon < 1, \quad \alpha\varepsilon \leqq 1$$

ist, und setze

$$h(x) = \begin{cases} \text{linear von } -2\alpha \text{ zu } 0 \text{ steigend für } b \leqq x \leqq b + \varepsilon, \\ 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{für } b + \varepsilon \leqq x \leqq 1, \end{cases}$$

$$f(x) = 1 + \int_b^x dy \int_b^y h(z)\, dz \quad \text{für } b \leqq x \leqq 1.$$

Dann ist wirklich

$$f(b) = 1, \quad f'_+(b) = 0, \quad f''_+(b) = h(b) = -2\alpha.$$

Ferner ist für $b \leqq x \leqq 1$

$$-2\alpha \leqq f''(x) = h(x) \leqq 0 \leqq 2\beta,$$

$$1 \geqq f(x) \geqq 1 - \int_b^1 dy \int_b^1 |h(z)|\, dz \geqq 1 - \int_0^1 dy\, 2\alpha\varepsilon$$
$$= 1 - 2\alpha\varepsilon \geqq -1.$$

IV) Es liege keine der drei in III) behandelten Möglichkeiten vor; dann ist

$$\alpha + \beta > 0, \quad 0 < \xi < 1;$$

denn

$$\alpha + \beta > 0, \quad \xi = 1$$

gäbe wegen (10)

$$\beta = 0.$$

Aus $0 < \xi < 1$ folgt $a > 0$, $b > 0$ aus Hilfssatz 1. Wäre

$$f'(\xi) = L,$$

so gälte wegen der Entstehung von (20) in (18), (19) durchweg das Gleichheitszeichen; also wäre

$$f'_-(\xi) = 2\beta, \quad f''_+(\xi) = -2\alpha,$$
$$f''_-(\xi) \neq f''_+(\xi).$$

V) Zum gewünschten Ziel der Konstruktion eines Beispiels mit

$$f'(\xi) > L - \delta$$

können die in III) behandelten Möglichkeiten, bei denen ja sogar

$$f'(\xi) = L$$

vorkommt, ausgeschlossen werden. D. h. ich darf

$$\alpha + \beta > 0, \quad 0 < \xi < 1$$

annehmen. Nach Hilfssatz 2 genügt es, auf $0 \leqq x \leqq 1$ ein differentiierbares $F(x)$ zu konstruieren, so dass

$$|F(x)| \leqq 1,$$
$$F'(\xi) = L$$

ist und auf jeder der 4 oder 3 oder 2 Teilstrecken, in die $(0 \ldots 1)$ durch die Punkte $\xi - a$, ξ, $\xi + b$ zerfällt, $F''(x)$ vorhanden und konstant -2α, 0 oder 2β ist.

Zunächst konstruiere ich auf $\xi - a \leqq x \leqq \xi + b$ die folgende Funktion:

$$F(x) = \begin{cases} -1 + La - \beta a^2 + L(x-\xi) + \beta(x-\xi)^2 & \text{für } \xi - a \leqq x \leqq \xi, \\ 1 - Lb + \alpha b^2 + L(x-\xi) - \alpha(x-\xi)^2 & \text{für } \xi \leqq x \leqq \xi + b. \end{cases}$$

Wegen

$$L = \frac{2 + \beta a^2 + \alpha b^2}{a + b}$$

ist einheitlich

$$F(\xi) = -1 + La - \beta a^2 = 1 - Lb + \alpha b^2,$$
$$F'(\xi) = L$$

definiert; auf den beiden Teilstrecken $(\xi - a \ldots \xi)$, $(\xi \ldots \xi + b)$ ist

$$F''(x) = 2\beta \text{ bezw. } -2\alpha.$$

Ferner ist nach Hilfssatz 1

$$F'(x) = \begin{cases} L + 2\beta(x-\xi) \geqq L - 2\beta a \geqq 0 & \text{für } \xi - a \leqq x \leqq \xi, \\ L - 2\alpha(x-\xi) \geqq L - 2\alpha b \geqq 0 & \text{für } \xi \leqq x \leqq \xi + b; \end{cases}$$

für $\xi - a \leqq x \leqq \xi + b$ ist also

$$-1 = F(\xi - a) \leqq F(x) \leqq F(\xi + b) = 1.$$

$F(x)$ hat also für $\xi - a \leqq x \leqq \xi + b$ die verlangten Eigenschaften.

Der Fall 3) ist damit wegen $a = \xi$, $b = \eta$ erledigt.

Im Fall 2), wo $a = \xi$, $b < \eta$, beachte ich

$$F'_{-}(\xi + b) = L - 2\alpha b = 0$$

und setze einfach

$$F(x) = 1 \quad \text{für } \xi + b \leqq x \leqq 1,$$

so dass dort

$$F''(x) = 0;$$

$F(\xi + b)$ ist einheitlich als 1 definiert; $F'(\xi + b)$ ist vorhanden, nämlich 0.

Im Fall 1), wo $a < \xi$, $b < \eta$, beachte ich

$$F'_{-}(\xi + b) = L - 2\alpha b = 0,$$
$$F'_{+}(\xi - a) = L - 2\beta a = 0$$

und setze einfach

$$F(x) = -1 \text{ bezw. } 1 \text{ für } 0 \leqq x \leqq \xi - a \text{ bezw. } \xi + b \leqq x \leqq 1,$$

so dass auf jeder der beiden Teilstrecken

$$F''(x) = 0;$$

$F(\xi - a)$ ist einheitlich als -1 definiert, $F(\xi + b)$ als 1; $F'(\xi - a)$ und $F'(\xi + b)$ sind vorhanden, nämlich 0.

Jedenfalls ist ein $F(x)$ gewünschter Art konstruiert und der Beweis des Hauptsatzes 1 zu Ende.

§ 2.

$$-\alpha \leqq \beta < 0.$$

Bezeichnungen: Ist

$$0 \leqq \xi \leqq 1, \quad -\alpha \leqq \beta < 0,$$

so werde gesetzt:

$$\eta = 1 - \xi,$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{2}{-\beta}} = \sqrt{\frac{2}{|\beta|}},$$

$$\varDelta = \sqrt{\frac{2 + (\alpha + \beta)\,\xi^2}{\alpha}},$$

und, falls $\gamma \geqq \frac{1}{2}$,

$$L = L(\xi, \alpha, \beta) = \begin{cases} 2 + \beta\xi^2 + \alpha\eta^2, & \text{falls } \varDelta > 1, \\ 2\beta(\xi - \gamma), & \text{falls } \varDelta \leqq 1, \quad \xi \geqq \gamma, \\ 2\alpha(\varDelta - \xi), & \text{falls } \varDelta \leqq 1 < \varDelta + \gamma, \quad \xi < \gamma, \\ -2\alpha\xi - 2\beta(1-\gamma) \\ \quad + 2\sqrt{(\alpha+\beta)\big((\alpha+\beta)\xi^2 - \beta(2\gamma - 1)\big)}, \\ & \text{falls } \varDelta + \gamma \leqq 1, \quad \xi < \gamma. \end{cases}$$

Wenn $\gamma \geqq \frac{1}{2}$ ist, liegt sicher genau einer der vier Fälle bei der Definition von L vor, die Fall 1), 2), 3), 4) heissen mögen.

Man beachte sogleich, dass bei festen ξ, α, β, wenn $\gamma > \frac{1}{2}$ (d. h. $\beta > -8$) ist, für alle hinreichend kleinen $\varepsilon > 0$ die Zahlen

$$\xi, \quad \alpha_1 = \alpha(1+\varepsilon), \quad \beta_1 = \beta(1+\varepsilon)$$

(eo ipso ist $-\alpha_1 \leqq \beta_1 < 0$) demselben der vier Fälle angehören wie ξ, α, β. In der Tat ist

$$\gamma_1 = \sqrt{\frac{2}{|\beta_1|}} = \frac{\gamma}{\sqrt{1+\varepsilon}} < \gamma,$$

$$\lim_{\varepsilon=0} \gamma_1 = \gamma,$$

also

$$\gamma_1 > \tfrac{1}{2}$$

für kleine $\varepsilon > 0$ und, falls $\xi \geqq \gamma$ bezw. $\xi < \gamma$, für kleine $\varepsilon > 0$ entsprechend $\xi \geqq \gamma_1$ bezw. $\xi < \gamma_1$; ferner

$$\varDelta_1 = \sqrt{\frac{2+(\alpha_1+\beta_1)\xi^2}{\alpha_1}} = \sqrt{\frac{\frac{2}{1+\varepsilon}+(\alpha+\beta)\xi^2}{\alpha}} < \varDelta,$$

$$\lim_{\varepsilon=0} \varDelta_1 = \varDelta,$$

also, falls $\varDelta > 1$ bezw. $\varDelta \leqq 1$ bezw. $\varDelta \leqq 1 < \varDelta + \gamma$ bezw. $\varDelta + \gamma \leqq 1$, für kleine $\varepsilon > 0$ entsprechend $\varDelta_1 > 1$ bezw. $\varDelta_1 \leqq 1$ bezw. $\varDelta_1 \leqq 1 < \varDelta_1 + \gamma_1$ bezw. $\varDelta_1 + \gamma_1 \leqq 1$.

Man beachte ferner, dass, falls $\gamma > \frac{1}{2}$, L in jedem der vier Fälle bei festem ξ stetig von α und β abhängt. Damit ist für $\gamma > \frac{1}{2}$ und jedes ξ

$$\lim_{\varepsilon=0} L\big(\xi, \alpha(1+\varepsilon), \beta(1+\varepsilon)\big) = L(\xi, \alpha, \beta) \tag{22}$$

festgestellt.

Hauptsatz 2: Es sei

$$-\alpha \leqq \beta < 0.$$

Für $0 \leqq x \leqq 1$ sei

$$|f(x)| \leqq 1 \tag{15}$$

und

$$-2\alpha \leqq f''(x) \leqq 2\beta. \tag{16}$$

Behauptet wird:

I) Ein Widerspruch liegt dann und nur dann vor, wenn

$$\gamma < \tfrac{1}{2}$$

ist.

Im weiteren Wortlaut des Satzes sei

$$\gamma \geqq \tfrac{1}{2},$$
$$0 \leqq \xi \leqq 1,$$
$$\eta = 1 - \xi.$$

II) Stets ist

$$f'(\xi) \leqq L.$$

III) In jedem der Fälle

1) mit $\xi = 0$ oder $\xi = 1$ oder $\alpha + \beta = 0$, $0 < \xi < 1$,

2),

3) mit $\alpha + \beta > 0$, $\xi = 0$ oder $\alpha + \beta = 0$,

4) mit $\gamma = \frac{1}{2}$

gibt es eine Funktion mit

$$f'(\xi) = L.$$

IV) Sonst ist stets

$$f'(\xi) < L.$$

V) Zu jedem $\delta > 0$ gibt es eine Funktion mit

$$f'(\xi) > L - \delta.$$

Beweis: I) Man beachte für später zweierlei:

Erstens, dass lediglich aus

$$|f(x)| \leqq 1,$$
$$f''(x) \leqq 2\beta < 0$$

(ohne Benutzung von $-2\alpha \leqq f''(x)$) geschlossen wird

$$\gamma \geqq \tfrac{1}{2}.$$

Zweitens, dass im Falle $\gamma = \frac{1}{2}$ nur eine einzige Funktion diese Bedingungen erfüllt, nämlich

$$f(x) = 1 - 8\left(x - \tfrac{1}{2}\right)^2.$$

Der Beweis der Behauptung I) und dieser Zusätze verläuft nun folgendermassen. Es sei für $0 \leqq x \leqq 1$

$$|f(x)| \leqq 1 \tag{15}$$

und

$$f''(x) \leqq 2\beta.$$

Dann ist

$$-4 \leqq f(1) - 2f(\tfrac{1}{2}) + f(0) = \int_0^{\frac{1}{2}} \left(f'(x + \tfrac{1}{2}) - f'(x)\right) dx,$$

also nach dem Mittelwertsatz

$$-4 \leqq \int_0^{\frac{1}{2}} \tfrac{1}{2}\, 2\beta\, dx = \frac{\beta}{2}, \tag{23}$$

$$\beta \geqq -8,$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{2}{|\beta|}} \geqq \frac{1}{2}.$$

Ist umgekehrt

$$\gamma \geqq \frac{1}{2},$$

so erfüllt die Funktion

$$f(x) = 1 + \beta(x - \gamma)^2$$

für $0 \leqq x \leqq 1$ die Bedingungen (15) und

$$f''(x) = 2\beta,$$

also auch (16) mit jedem α, für das $-\alpha \leqq \beta$. In der Tat ist

$$-\gamma \leqq x - \gamma \leqq 1 - \gamma \leqq \gamma,$$

$$|x - \gamma| \leqq \gamma,$$

$$1 \geqq f(x) \geqq 1 + \beta\gamma^2 = -1.$$

Ist speziell $\gamma = \frac{1}{2}$, so ist nach der Entstehung von (23)

$$f(0) = -1, \quad f(\tfrac{1}{2}) = 1, \quad f(1) = -1,$$

also wegen (15)

$$f'(\tfrac{1}{2}) = 0;$$

wegen der Entstehung von (23) ist ferner

$$f'(x+\tfrac{1}{2}) - f'(x) = -8 \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq \tfrac{1}{2},$$

speziell

$$f'(\tfrac{1}{2}) - f'(0) = -8,$$

$$f'(0) = 8.$$

Ferner ist nach dem Mittelwertsatz für $0 \leqq x \leqq 1$

$$f'(x) - f'(0) \leqq -16x;$$

gälte hier nicht stets das Gleichheitszeichen, so wäre

$$-8 = f(1) - f(0) - f'(0)$$

$$= \int_0^1 (f'(x) - f'(0))\,dx < -16 \int_0^1 x\,dx = -8;$$

daher ist für $0 \leqq x \leqq 1$

$$f'(x) = f'(0) - 16x = 8 - 16x,$$

$$f(x) = f(0) + \int_0^x f'(y)\,dy = -1 + \int_0^x (8-16y)\,dy$$

$$= -1 + 8x - 8x^2 = 1 - 8\left(x - \frac{1}{2}\right)^2.$$

II bis V) Es sei nunmehr $\gamma \geqq \frac{1}{2}$. Ich werde nacheinander in jedem der vier Fälle 1) bis 4) die Behauptungen II), III), IV) beweisen und als Vorbereitung zu V) (ich will das V') nennen) ein Beispiel angeben, wo für $0 \leqq x \leqq 1$

$$|F(x)| \leqq 1,$$

$$F'(x) \text{ vorhanden,}$$

$$F'(\xi) = L$$

und $F''(x)$ streckenweise (und zwar werden es höchstens drei Strecken sein) konstant 2β oder -2α ist. Zum Schluss

werden sich ohne Fallunterscheidung wegen (22) die Sprünge der zweiten Ableitung leicht unter beliebig geringer Verkleinerung der Konstanten L abschleifen lassen; hierbei darf ich mich dann auf die ξ, α, β beschränken, bei denen nicht schon nach III) die Gleichung

$$f'(\xi) = L$$

möglich war.

Allgemein benutze ich die — wie oben bemerkt — auch für $-\alpha \leqq \beta < 0$ gültige Ungleichung (20) in der Spezialisierung $a = \xi$ und ersetze in ihr alsbald $-f(\xi - a) = -f(0)$ durch die nicht kleinere Zahl 1. Es gilt also für $0 \leqq \xi \leqq 1$, $0 \leqq b \leqq \eta$, $\xi + b > 0$

$$(24) \qquad f'(\xi) \leqq \frac{1 + \beta\xi^2 + \alpha b^2 + f(\xi + b)}{\xi + b}.$$

1) Es sei $\Delta > 1$.

II) Nach (24) mit $b = \eta$ ist

$$f'(\xi) \leqq 2 + \beta\xi^2 + \alpha\eta^2 = L.$$

III) und V') Ich setze

$$F(x) = \begin{cases} -1 - \beta\xi^2 + Lx + \beta(x - \xi)^2 & \text{für } 0 \leqq x \leqq \xi, \\ -1 - \beta\xi^2 + Lx - \alpha(x - \xi)^2 & \text{für } \xi \leqq x \leqq 1. \end{cases}$$

Jedenfalls ist einheitlich

$$F(\xi) = -1 - \beta\xi^2 + L\xi, \quad F'(\xi) = L$$

definiert, $F''(x)$ auf der ganzen Strecke (falls $\xi = 0$ oder $\xi = 1$) oder auf den zwei durch ξ bestimmten Teilstrecken (falls $0 < \xi < 1$) je einer der Konstanten 2β, -2α gleich, also

$$\begin{aligned} F'(x) \geqq F'(1) = L - 2\alpha(1 - \xi) &= 2 + \beta\xi^2 + \alpha\eta^2 - 2\alpha(1 - \xi) \\ &= 2 + \beta\xi^2 + \alpha(1 - 2\xi + \xi^2) - 2\alpha(1 - \xi) \\ &= 2 + (\alpha + \beta)\xi^2 - \alpha = \alpha(\Delta^2 - 1) > 0, \end{aligned}$$

also

$$-1 = F(0) \leqq F(x) \leqq F(1) = -1 - \beta \xi^2 + L - \alpha \eta^2 = 1.$$

Das bei V′) Verlangte ist damit erfüllt. Falls

$$\xi = 0 \text{ oder } \xi = 1 \text{ oder } \alpha + \beta = 0, \quad 0 < \xi < 1$$

ist, ist auf $0 \leqq x \leqq 1$ einheitlich

$$F''(x) = -2\alpha \text{ bezw. } 2\beta \text{ bezw. } 2\beta,$$

also

$$f(x) = F(x)$$

das gewünschte Beispiel mit

$$f'(\xi) = L.$$

IV) Falls

$$f'(\xi) = L$$

ist, lehrt die Herleitung von (24): Wenn $0 < \xi < 1$, also $a = \xi > 0$ und $b = \eta > 0$ ist, so gilt in (18), (19) durchweg das Gleichheitszeichen; also ist

$$2\beta = f''_-(\xi) = f''_+(\xi) = -2\alpha,$$

$$\alpha + \beta = 0.$$

Bis auf die drei unter III) behandelten Ausnahmen ist also

$$f'(\xi) < L.$$

2) Es sei $\Delta \leqq 1, \quad \xi \geqq \gamma$.

II) Nach (24) ist, ξ durch γ ersetzt (es ist $0 \leqq \frac{1}{2} \leqq \gamma \leqq \xi \leqq 1$) und $b = 0$ genommen,

$$f'(\gamma) \leqq \frac{1 + \beta\gamma^2 + f(\gamma)}{\gamma} \leqq \frac{2 + \beta\gamma^2}{\gamma} = 0.$$

Wegen $\xi \geqq \gamma$ ist also nach dem Taylorschen Satz

$$f(\xi) \leqq f(\gamma) + (\xi - \gamma) f'(\gamma) + \frac{(\xi - \gamma)^2}{2} 2\beta \leqq 1 + \beta(\xi - \gamma)^2.$$

Nach (24) mit $b = 0$ ist also (ξ ist > 0 wegen $\xi \geqq \gamma$)

$$f'(\xi) \leq \frac{1+\beta\xi^2+f(\xi)}{\xi} \leq \frac{2+\beta\xi^2+\beta(\xi-\gamma)^2}{\xi}$$
$$= \frac{2+2\beta\xi^2-2\beta\xi\gamma+\beta\gamma^2}{\xi} = 2\beta(\xi-\gamma) = L.$$

III) Die Funktion
$$f(x) = -1-2\beta\gamma x+\beta x^2$$
hat die Eigenschaften
$$-2\alpha \leq f''(x) = 2\beta \leq 2\beta \quad \text{für } 0 \leq x \leq 1,$$
$$f'(x) = -2\beta\gamma+2\beta x = 2\beta(x-\gamma) \begin{cases} \geq 0 \text{ für } 0 \leq x \leq \gamma, \\ \leq 0 \text{ für } \gamma \leq x \leq 1, \end{cases}$$
$$f'(\xi) = 2\beta(\xi-\gamma) = L,$$
$$f(0) = -1,$$
$$f(\gamma) = -1-2\beta\gamma^2+\beta\gamma^2 = 1,$$
$$f(1) = -1-2\beta\gamma+\beta = \beta(1-2\gamma)-1 \geq -1,$$
$$|f(x)| \leq 1 \quad \text{für } 0 \leq x \leq 1.$$

IV) und V') Keine weitere Behauptung.

($\Delta \leq 1$ wurde in 2) gar nicht benutzt; aber man wundere sich nicht darüber. Denn aus $\xi \geq \gamma$ folgt
$$\Delta = \sqrt{\xi^2+\frac{2+\beta\xi^2}{\alpha}} \leq \sqrt{\xi^2+\frac{2+\beta\gamma^2}{\alpha}} = \xi \leq 1.)$$

3) **Es sei** $\Delta \leq 1 < \Delta+\gamma$, $\xi < \gamma$.

II) In (24) setze ich $b = \Delta-\xi$ ein; das geht wegen
$$0 = \sqrt{\xi^2+\frac{2+\beta\gamma^2}{\alpha}}-\xi < \sqrt{\xi^2+\frac{2+\beta\xi^2}{\alpha}}-\xi = \Delta-\xi$$
$$= b \leq 1-\xi = \eta.$$
Ich erhalte
$$f'(\xi) \leq \frac{1+\beta\xi^2+\alpha(\Delta-\xi)^2+f(\Delta)}{\Delta} \leq \frac{1+\beta\xi^2+\alpha(\Delta-\xi)^2+1}{\Delta}$$
$$= \frac{2+(\alpha+\beta)\xi^2+\alpha\Delta^2-2\alpha\Delta\xi}{\Delta} = \frac{2\alpha\Delta^2-2\alpha\Delta\xi}{\Delta} = 2\alpha(\Delta-\xi) = L.$$

III) und V′) Ich setze

$$F(x) = \begin{cases} -1-\beta\xi^2+Lx+\beta(x-\xi)^2 & \text{für } 0 \leqq x \leqq \xi, \\ -1-\beta\xi^2+Lx-\alpha(x-\xi)^2 & \text{für } \xi \leqq x \leqq \varDelta, \\ 1+\beta(x-\varDelta)^2 & \text{für } \varDelta \leqq x \leqq 1. \end{cases}$$

Jedenfalls ist einheitlich

$$F(\xi) = -1-\beta\xi^2+L\xi,$$
$$F'(\xi) = L,$$
$$F(\varDelta) = -1-\beta\xi^2+L\varDelta-\alpha(\varDelta-\xi)^2 = 1,$$
$$F'(\varDelta) = L-2\alpha(\varDelta-\xi) = 0$$

definiert, $F''(x)$ auf jeder Teilstrecke konstant 2β oder -2α, also

$$F'(x) \begin{cases} \geqq 0 & \text{für } 0 \leqq x \leqq \varDelta, \\ \leqq 0 & \text{für } \varDelta \leqq x \leqq 1; \end{cases}$$

aus

$$F(0) = -1, \qquad F(\varDelta) = 1,$$
$$F(1) = 1+\beta(1-\varDelta)^2 > 1+\beta\gamma^2 = -1$$

folgt also

$$|F(x)| \leqq 1.$$

Das bei V′) Verlangte ist damit erfüllt.

Von den zwei Beispielen zu III) mit

$$\alpha+\beta > 0, \quad \xi = 0$$

oder

$$\alpha+\beta = 0$$

ist das zweite schon durch

$$f(x) = F(x)$$

geliefert. Das erste lässt sich aus $F(x)$ folgendermassen herstellen. Wegen $\xi = 0$ sind höchstens die beiden Strecken $(0\ldots\varDelta)$, $(\varDelta\ldots 1)$ vorhanden, davon die erste sicher. Ist $\varDelta = 1$, so genügt schon

$$f(x) = F(x).$$

Ist $\varDelta < 1$, so wähle ich $\varepsilon > 0$ und so klein, dass

$$\varDelta + \varepsilon < 1$$

und

$$F(1) - 2\varepsilon(\alpha + \beta) \geqq -1$$

(was wegen $F(1) > -1$ geht), setze

$$h(x) = \begin{cases} \text{linear von } -2(\alpha+\beta) \text{ zu } 0 \text{ steigend} & \\ & \text{für } \varDelta \leqq x \leqq \varDelta + \varepsilon, \\ 0 & \text{für } \varDelta + \varepsilon \leqq x \leqq 1, \end{cases}$$

$$f(x) = \begin{cases} F(x) & \text{für } 0 \leqq x \leqq \varDelta, \\ F(x) + \int_{\varDelta}^{x} dy \int_{\varDelta}^{y} h(z)\,dz & \text{für } \varDelta \leqq x \leqq 1. \end{cases}$$

Dann ist einheitlich definiert

$$f(\varDelta) = F(\varDelta),$$
$$f'(\varDelta) = F'(\varDelta),$$
$$f''(\varDelta) = F''_{-}(\varDelta) = -2\alpha = F''_{+}(\varDelta) + h(\varDelta) = 2\beta + (-2\alpha - 2\beta).$$

Auf $\varDelta \leqq x \leqq 1$ ist

$$-2\alpha = f''(x) = F''(x) + h(x) \leqq 2\beta,$$

$$1 \geqq F(x) \geqq f(x) \geqq F(x) - \int_{0}^{1} dy \int_{\varDelta}^{1} |h(z)|\,dz$$
$$\geqq F(1) - 2\varepsilon(\alpha + \beta) \geqq -1.$$

IV) Falls

$$f'(\xi) = L,$$

lehrt die Herleitung von (24): Wenn $\xi > 0$, also $a = \xi > 0$, $b = \varDelta - \xi > 0$, so ist

$$2\beta = f''_{-}(\xi) = f''_{+}(\xi) = -2\alpha,$$
$$\alpha + \beta = 0.$$

Bis auf die beiden unter III) behandelten Ausnahmen ist also

$$f'(\xi) < L.$$

4) **Es sei** $\Delta+\gamma \leqq 1$, $\xi < \gamma$.

Erstens: Es sei $\gamma = \frac{1}{2}$. Dann war schon oben

$$f(x) = 1-8\left(x-\tfrac{1}{2}\right)^2 \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq 1$$

bewiesen, und es ist

$$f'(\xi) = -16\left(\xi-\tfrac{1}{2}\right) = 8-16\xi$$

$$= -2\alpha\xi-2\beta(1-\gamma)+2\sqrt{(\alpha+\beta)\big((\alpha+\beta)\xi^2-\beta(2\gamma-1)\big)} = L.$$

Zweitens: Es sei $\gamma > \frac{1}{2}$. Dann ist

$$\alpha+\beta > 0;$$

denn sonst wäre

$$\Delta = \sqrt{\frac{2}{\alpha}} = \sqrt{\frac{2}{-\beta}} = \gamma,$$

$$1 \geqq \Delta+\gamma = 2\gamma,$$

$$\gamma \leqq \frac{1}{2}.$$

Ferner ist

$$1-\gamma \geqq \Delta = \sqrt{\xi^2+\frac{2+\beta\xi^2}{\alpha}} > \sqrt{\xi^2+\frac{2+\beta\gamma^2}{\alpha}} = \xi,$$

$$0 \leqq \xi < 1-\gamma.$$

II) Es ist (für später beachte man, dass die Herleitung von (25) von $f''(x) \geqq -2\alpha$ keinen Gebrauch macht, auch nicht von den Voraussetzungen des Falles 4), wenn nur $\gamma < 1$ ist)

$$-1 \leqq f(1) \leqq f(1-\gamma)+\gamma f'(1-\gamma)+\frac{\gamma^2}{2}\cdot 2\beta$$

$$\leqq 1+\gamma f'(1-\gamma)+\beta\gamma^2 = -1+\gamma f'(1-\gamma),$$

$$f'(1-\gamma) \geqq 0.$$

Für $0 \leqq x \leqq 1-\gamma$ ist also

$$f(x) \leqq f(1-\gamma)+(x-1+\gamma)f'(1-\gamma)+\frac{(x-1+\gamma)^2}{2}2\beta$$

(25) $$\leqq 1+\beta(x-1+\gamma)^2.$$

Ich setze nun

$$E = \sqrt{\xi^2 - \beta\frac{2\gamma-1}{\alpha+\beta}};$$

dann ist

$$E > \xi,$$

$$(\alpha+\beta)E^2 = (\alpha+\beta)\xi^2 - \beta(2\gamma-1)$$

$$(26) \qquad = (\alpha+\beta)\xi^2 + 2 + \beta(1-\gamma)^2$$

$$= \alpha\Delta^2 + \beta(1-\gamma)^2 \leqq \alpha(1-\gamma)^2 + \beta(1-\gamma)^2 = (\alpha+\beta)(1-\gamma)^2,$$

$$E \leqq 1-\gamma.$$

Ich wende nun (24) mit $b = -\xi + E$ an; das geht wegen

$$0 < b \leqq -\xi + 1 - \gamma = \eta - \gamma < \eta$$

und ergibt

$$f'(\xi) \leqq \frac{1 + \beta\xi^2 + \alpha(-\xi+E)^2 + f(E)}{E},$$

also nach (25) mit $x = E$

$$(27) \qquad Ef'(\xi) \leqq 2 + \beta\xi^2 + \alpha(-\xi+E)^2 + \beta(E-1+\gamma)^2$$

$$= 2 + \beta\xi^2 + \alpha\xi^2 - 2\alpha E\xi + \alpha E^2 + \beta E^2 - 2\beta E(1-\gamma) + \beta(1-\gamma)^2$$

$$= 2 + (\alpha+\beta)\xi^2 + \beta(1-\gamma)^2 - 2E\big(\alpha\xi + \beta(1-\gamma)\big) + (\alpha+\beta)E^2;$$

nach (26) ist die rechte Seite

$$= 2(\alpha+\beta)E^2 - 2E\big(\alpha\xi + \beta(1-\gamma)\big)$$

$$= E\Big(2(\alpha+\beta)E - 2\big(\alpha\xi + \beta(1-\gamma)\big)\Big)$$

$$(28) \quad = E\Big(2\sqrt{(\alpha+\beta)\big((\alpha+\beta)\xi^2 - \beta(2\gamma-1)\big)} - 2\alpha\xi - 2\beta(1-\gamma)\Big) = LE.$$

III) Keine Behauptung mehr.

V′) Ich setze

$$F(x) = \begin{cases} -1 - \beta\xi^2 + Lx + \beta(x-\xi)^2 & \text{für } 0 \leqq x \leqq \xi, \\ -1 - \beta\xi^2 + Lx - \alpha(x-\xi)^2 & \text{für } \xi \leqq x \leqq E, \\ 1 + \beta(x-1+\gamma)^2 & \text{für } E \leqq x \leqq 1. \end{cases}$$

Jedenfalls ist einheitlich

$$F(\xi) = -1 - \beta\xi^2 + L\xi,$$
$$F'(\xi) = L,$$
$$F(E) = -1 - \beta\xi^2 + LE - \alpha(E-\xi)^2 = 1 + \beta(E-1+\gamma)^2$$

nach (28),

$$F'(E) = L - 2\alpha(E-\xi) = 2\beta(E-1+\gamma),$$

gleichfalls nach (28). Da $F''(x)$ streckenweise 2β oder -2α ist, steigt $F'(x)$ nirgends. Wegen $E \leqq 1-\gamma < 1$ ist

$$F(1-\gamma) = 1, \quad F'(1-\gamma) = 0;$$

aus

$$F(0) = -1, \quad F(1-\gamma) = 1, \quad F(1) = 1 + \beta\gamma^2 = -1$$

folgt also

$$|F(x)| \leqq 1.$$

IV) Falls

$$f'(\xi) = L$$

ist und $\xi > 0$ ist, lehrt die Herleitung von (24) wegen $a = \xi > 0$, $b = -\xi + E > 0$, dass

$$2\beta = f''_-(\xi) = f''_+(\xi) = -2\alpha$$

wäre, gegen

$$\alpha + \beta > 0.$$

Der Fall

$$f'(0) = L$$

kann aber auch nicht vorkommen; denn wegen der Entstehung von (27) wäre

$$f(0) = -1, \quad f(E) = 1 + \beta(E-1+\gamma)^2,$$
$$f''(x) = -2\alpha \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq E,$$

also

$$f'(E) = f'(0) - 2\alpha E = L - 2\alpha E = 2\beta(E-1+\gamma),$$
$$f(1) - f(E) - (1-E)f'(E)$$
$$= \int_E^1 (f'(x) - f'(E))\,dx \leqq \int_E^1 2\beta(x-E)\,dx.$$

Hier gilt nicht das Gleichheitszeichen; denn sonst wäre

$$f'(x) - f'(E) = 2\beta(x - E) \quad \text{für } E \leqq x \leqq 1,$$
$$f''_{+}(E) = 2\beta,$$

gegen

$$f''_{-}(E) = -2\alpha < 2\beta.$$

Daher wäre

$$-1 \leqq f(1)$$
$$< f(E) + (1 - E) f'(E) + \int_E^1 2\beta(x - E)\, dx$$
$$= 1 + \beta(E - 1 + \gamma)^2 - 2\beta(E - 1)(E - 1 + \gamma) + \beta(E - 1)^2$$
$$= 1 + \beta(E-1)^2 + 2\beta(E-1)\gamma + \beta\gamma^2 - 2\beta(E-1)^2 - 2\beta(E-1)\gamma$$
$$+ \beta(E - 1)^2 = -1,$$

was nicht der Fall ist, wegen

$$-1 \geqq -1.$$

In allen vier Fällen.

V) Nachdem V′) erledigt ist, konstruiere ich folgendermassen das gewünschte $f(x)$ mit

$$|f(x)| \leqq 1,$$
$$-2\alpha \leqq f''(x) \leqq 2\beta,$$
$$f'(\xi) > L - \delta$$

$(L = L(\xi, \alpha, \beta))$, wo $\delta > 0$ gegeben ist. Ich wähle nach (22) ein positives $\varepsilon(\delta)$ so klein, dass,

$$L(\xi,\ \alpha(1 + \varepsilon),\ \beta(1 + \varepsilon)) = L^*$$

gesetzt,

$$\frac{L^* - \varepsilon}{1 + \varepsilon} > L - \delta$$

ist. Nun wähle ich nach V′) ein $F(x)$ so, dass

$$\left.\begin{array}{r}|F(x)| \leqq 1, \\ F'(x) \text{ vorhanden}\end{array}\right\} \text{für } 0 \leqq x \leqq 1,$$

$$F'(\xi) = L^*,$$

$$F''(x) = \begin{cases} \mu & \text{für } 0 \leqq x \leqq u, \\ \nu & \text{für } u \leqq x \leqq v, \\ \varrho & \text{für } v \leqq x \leqq 1 \end{cases}$$

ist, wo $0 < u < v < 1$ und jede der Zahlen μ, ν, ϱ gleich $-2\alpha(1+\varepsilon)$ oder $2\beta(1+\varepsilon)$ ist. Ich wähle jetzt $\zeta = \zeta(\delta) > 0$ und so klein, dass

$$u + \zeta < v, \quad v + \zeta < 1, \quad 4\zeta\alpha(1+\varepsilon) \leqq \varepsilon$$

ist, bestimme $h(x)$ durch die Festsetzung

$$h(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leqq x \leqq u, \\ \text{linear von } \mu - \nu \text{ zu } 0 & \text{für } u \leqq x \leqq u + \zeta, \\ 0 & \text{für } u + \zeta \leqq x \leqq v, \\ \text{linear von } \nu - \varrho \text{ zu } 0 & \text{für } v \leqq x \leqq v + \zeta, \\ 0 & \text{für } v + \zeta \leqq x \leqq 1, \end{cases}$$

und setze

$$g(x) = F(x) + \int_0^x dy \int_0^y h(z)\, dz.$$

Dann ist

$$g''_-(u) = \mu + 0 = \nu + (\mu - \nu) = g''_+(u),$$

$$g''_-(v) = \nu + 0 = \varrho + (\nu - \varrho) = g''_+(v),$$

also $g''(x)$ für $0 \leqq x \leqq 1$ vorhanden und

$$-2\alpha(1+\varepsilon) \leqq g''(x) \leqq 2\beta(1+\varepsilon),$$

$$g'(\xi) = F'(\xi) + \int_0^\xi h(z)\, dz \geqq L^* - 4\zeta\alpha(1+\varepsilon) \geqq L^* - \varepsilon$$

$$|g(x)| \leqq |F(x)| + \int_0^x dy \int_0^y |h(z)|\, dz \leqq 1 + \int_0^1 dy\, 4\zeta\alpha(1+\varepsilon)$$

$$= 1 + 4\zeta\alpha(1+\varepsilon) \leqq 1 + \varepsilon.$$

Die Funktion

$$f(x) = \frac{g(x)}{1+\varepsilon}$$

genügt also den Bedingungen

$$|f(x)| = \frac{|g(x)|}{1+\varepsilon} \leqq 1,$$

$$-2\alpha \leqq f''(x) = \frac{g''(x)}{1+\varepsilon} \leqq 2\beta,$$

$$f'(\xi) = \frac{g'(\xi)}{1+\varepsilon} \geqq \frac{L^* - \varepsilon}{1+\varepsilon} > L - \delta.$$

§ 3.

β.

Hauptsatz 3: Für $0 \leqq x \leqq 1$ sei

$$|f(x)| \leqq 1,$$

$$f''(x) \leqq 2\beta.$$

Behauptet wird:

I) Ein Widerspruch liegt dann und nur dann vor, wenn

$$\beta < -8$$

ist.

Im weiteren Wortlaut des Satzes sei

$$\beta \geqq -8$$

und im Falle $\beta < 0$

$$\sqrt{\frac{2}{|\beta|}} = \gamma$$

gesetzt; ferner

$$0 \leqq \xi \leqq 1,$$

$$\eta = 1 - \xi.$$

II) Es existiert keine obere Schranke für $f'(\xi)$, falls

$$\beta > -8, \quad \xi = 0.$$

III) Sonst stets, und zwar ist

$$f'(\xi) \leqq L = L(\xi,\beta) = \begin{cases} 2\sqrt{2\beta}, & \text{falls } \xi > 0, \quad \beta > \frac{2}{\xi^2}, \\ \frac{2+\beta\xi^2}{\xi}, & \text{falls } \xi > 0, \quad 0 \leqq \beta \leqq \frac{2}{\xi^2}, \\ 8, & \text{falls } \xi = 0, \\ 2\beta(\xi-\gamma), & \text{falls } \beta < 0, \quad \xi \geqq \gamma, \\ \frac{2+\beta\xi^2}{\xi}, & \text{falls } \beta < 0, \ 1-\gamma \leqq \xi < \gamma, \xi > 0, \\ -2\beta(\eta-\gamma) - \frac{\beta(2\gamma-1)}{\xi}, & \text{falls } \beta < 0, \ 0 < \xi < 1-\gamma, \end{cases}$$

was ich als Fall 1) bis 6) bezeichne.

IV) In jedem der Fälle

1) mit $\xi = 1$,

2) mit $\xi = 1$,

3),

4),

5) mit $\xi = 1$,

6) mit $\gamma = \frac{1}{2}$

gibt es eine Funktion mit

$$f'(\xi) = L.$$

V) Sonst ist stets

$$f'(\xi) < L.$$

VI) Zu jedem $\delta > 0$ gibt es eine Funktion mit

$$f'(\xi) > L - \delta.$$

Beweis: I) $\quad \beta < -8$

ist unmöglich, wie wir vom Beweise des Hauptsatzes 2 her wissen. Falls

$$\beta \geqq 0,$$

erfüllt

$$f(x) = 0 \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq 1$$

die Voraussetzungen; falls

$$-8 \leqq \beta < 0,$$

kennen wir aus dem Beweise des Hauptsatzes 2 ein solches Beispiel.

II) bis VI) Es darf also jetzt

$$\beta \geqq -8$$

angenommen werden. Ich beginne damit, für

$$\beta = -8$$

alle Behauptungen zu beweisen. Dann muss, wie wir aus dem Beweise des Hauptsatzes 2 wissen,

$$f(x) = 1-8\left(x-\frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq 1$$

sein, und hier ist

$$f'(\xi) = 8-16\xi;$$

dies stimmt mit dem behaupteten Werte von L in den drei möglichen Fällen 3), 4), 6) überein. In IV) wurde hier auch das Vorkommen des Gleichheitszeichens behauptet.

Ich darf also jetzt

$$\beta > -8$$

annehmen.

II) Die Nichtexistenz der oberen Schranke für $f'(0)$ wird gezeigt sein, wenn dies für jedes negative $\beta\,(>-8)$ gezeigt ist. Denn alle Funktionen mit

$$|f(x)| \leqq 1, \quad f''(x) \leqq -1$$

sind bei jedem $\beta \geqq 0$ enthalten unter den Funktionen mit

$$|f(x)| \leqq 1, \quad f''(x) \leqq 2\beta.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz gibt es nun für $-8 < \beta < 0$ zu jedem $\alpha \geqq |\beta|$ ein $f(x)$, so dass

$$|f(x)| \leqq 1,$$
$$-2\alpha \leqq f''(x) \leqq 2\beta,$$
$$f'(0) > L(0, \alpha, \beta) - 1$$

ist. Daher genügt es,

$$L(0, \alpha, \beta) \rightarrow \infty \text{ bei } \alpha \rightarrow \infty$$

zu zeigen. Dies folgt daraus, dass in den Fällen 1), 3), 4) des Hauptsatzes 2 (Fall 2) kommt wegen $\xi = 0$ nicht vor) bezw.

$$L(0, \alpha, \beta) = \begin{cases} 2 + \alpha, \\ 2\sqrt{2\alpha}, \\ -2\beta(1-\gamma) + 2\sqrt{\alpha + \beta}\sqrt{|\beta|(2\gamma - 1)} \end{cases}$$

ist.

III), IV), V) Es darf also jetzt

$$\beta > -8, \quad \xi > 0$$

angenommen werden.

Für $0 < a \leqq \xi$ ist

$$af'(\xi) = -f(\xi - a) + f(\xi) + \int_{\xi-a}^{\xi} (f'(\xi) - f'(x))\, dx$$

(29) $$f'(\xi) \leqq \frac{1 + f(\xi) + \beta a^2}{a}.$$

1) **Es sei** $\beta > \frac{2}{\xi^2}$.

Nach (29) ist

(30) $$f'(\xi) \leqq \frac{2 + \beta a^2}{a}$$

Ich setze

$$a = \sqrt{\frac{2}{\beta}},$$

was wegen

$$0 < \sqrt{\frac{2}{\beta}} < \xi$$

geht, und finde

$$f'(\xi) \leqq 2\sqrt{2\beta} = L.$$

Falls $\xi < 1$ ist, ist das Gleichheitszeichen ausgeschlossen. Denn sonst wäre nach der Entstehung von (30)

$$f(\xi) = 1,$$

gegen

$$f'(\xi) = L > 0.$$

Falls $\xi = 1$, also $\beta > 2$ ist, kommt das Gleichheitszeichen vor. Denn $F(x)$ sei die in Hauptsatz 1 zu $\xi_1 = 0$, $\alpha_1 = \beta$, $\beta_1 = 0$ konstruierte Funktion mit

$$|F(x)| \leqq 1,$$

$$-2\beta = -2\alpha_1 \leqq F''(x) \leqq 2\beta_1 = 0,$$

$$F'(0) = L(\xi_1, \alpha_1, \beta_1) = 2\sqrt{2\alpha_1} = 2\sqrt{2\beta}$$

(Fall 2) daselbst liegt vor), und es werde

$$f(x) = -F(1-x)$$

gesetzt. Dann ist

$$|f(x)| \leqq 1,$$

$$f''(x) \leqq 2\beta,$$

$$f'(\xi) = f'(1) = 2\sqrt{2\beta} = L.$$

2) Es sei $0 \leqq \beta \leqq \frac{2}{\xi^2}$.

Nach (29) ist, $a = \xi$ eingesetzt,

$$f'(\xi) \leqq \frac{2+\beta\xi^2}{\xi} = L. \tag{31}$$

Falls $\xi < 1$ ist, ist das Gleichheitszeichen ausgeschlossen. Denn sonst wäre nach der Entstehung von (31)

$$f(\xi) = 1,$$

gegen

$$f'(\xi) = L > 0.$$

Falls $\xi = 1$, also $0 \leqq \beta \leqq 2$ ist, kommt das Gleichheitszeichen vor, bei

$$f(x) = -1 + (2-\beta)x + \beta x^2.$$

Denn hier ist

$$f''(x) = 2\beta,$$

$$f'(x) = 2-\beta+2\beta x \geqq 2-\beta \geqq 0,$$

$$-1 = f(0) \leqq f(x) \leqq f(1) = 1,$$

$$f'(\xi) = f'(1) = 2-\beta+2\beta = 2+\beta = L.$$

(3) ist nicht mehr zu betrachten.)

4) **Es sei $\beta < 0$, $\xi \geqq \gamma$.**

Nach (29) ist, ξ durch γ ersetzt und $a = \gamma$ eingesetzt,

$$f'(\gamma) \leqq \frac{2+\beta\gamma^2}{\gamma} = 0;$$

daher ist

$$f'(\xi) \leqq f'(\xi) - f'(\gamma) \leqq 2\beta(\xi-\gamma) = L.$$

Das Gleichheitszeichen kommt hier sicher vor, bei

$$f(x) = 1 + \beta(x-\gamma)^2.$$

Denn hier ist

$$f''(x) = 2\beta,$$

$$f'(x) = 2\beta(x-\gamma)\begin{cases} \geqq 0 & \text{für } 0 \leqq x \leqq \gamma, \\ \leqq 0 & \text{für } \gamma \leqq x \leqq 1, \end{cases}$$

$$f(0) = 1+\beta\gamma^2 = -1,$$

$$f(\gamma) = 1,$$

$$f(1) = 1+\beta(1-\gamma)^2 = 1+\beta\gamma^2+\beta(1-2\gamma) \geqq 1+\beta\gamma^2 = -1,$$

$$|f(x)| \leqq 1,$$

$$f'(\xi) = 2\beta(\xi-\gamma) = L.$$

5) Es sei $\beta < 0$, $1-\gamma \leqq \xi < \gamma$.

Nach (29) mit $a = \xi$ ist

$$f'(\xi) \leqq \frac{2+\beta\xi^2}{\xi} = L. \tag{32}$$

Falls $\xi < 1$ ist, ist das Gleichheitszeichen ausgeschlossen. Denn sonst wäre nach der Entstehung von (32)

$$f(\xi) = 1,$$

gegen

$$f'(\xi) = L = \frac{2+\beta\xi^2}{\xi} > \frac{2+\beta\gamma^2}{\xi} = 0.$$

Falls $\xi = 1$ ist, kommt das Gleichheitszeichen vor, bei

$$f(x) = -1+(2-\beta)\,x+\beta x^2.$$

Denn hier ist

$$f''(x) = 2\beta,$$

$$f'(x) \geqq f'(1) = 2-\beta+2\beta = 2+\beta > 2+\beta\gamma^2 = 0,$$

$$-1 = f(0) \leqq f(x) \leqq f(1) = 1,$$

$$f'(\xi) = f'(1) = 2+\beta = L.$$

6) Es sei $\beta < 0$, $\xi < 1-\gamma$.

Nach (25) (vergl. die Voraussetzungen, unter denen (25) abgeleitet wurde) ist

$$f(\xi) \leqq 1+\beta\,(\xi-1+\gamma)^2,$$

also wegen (29), $a = \xi$ eingesetzt,

$$f'(\xi) \leqq \frac{2+\beta\,(\xi-1+\gamma)^2+\beta\xi^2}{\xi}$$

$$= \frac{2+\beta\xi^2-2\beta\,(1-\gamma)\,\xi+\beta\,(1-\gamma)^2+\beta\xi^2}{\xi}$$

$$= \frac{2\beta\xi^2-2\beta\,(1-\gamma)\,\xi+\beta-2\beta\gamma}{\xi} = \beta\left(2\xi-2\,(1-\gamma)+\frac{1-2\gamma}{\xi}\right)$$

$$= -2\beta\,(\eta-\gamma)-\beta\,\frac{2\gamma-1}{\xi} = L. \tag{33}$$

Wegen $\gamma > \frac{1}{2}$ ist das Gleichheitszeichen ausgeschlossen. Denn sonst müsste nach der Entstehung von (33)

$$f(\xi) = 1 + \beta(\xi - 1 + \gamma)^2$$

sein. Wegen der Entstehung von (25) wäre also

$$f(1-\gamma) = 1, \quad f'(1-\gamma) = 0,$$

$$\beta(\xi - 1 + \gamma)^2 = f(\xi) - 1 = f(\xi) - f(1-\gamma) - (\xi - 1 + \gamma) f'(1-\gamma)$$

$$= \int_{\xi}^{1-\gamma} \big(f'(1-\gamma) - f'(x)\big)\, dx.$$

Für $\xi \leqq x \leqq 1 - \gamma$ wäre also, wegen

$$f'(1-\gamma) - f'(x) \leqq 2\beta(1 - \gamma - x)$$

nebst

$$\int_{\xi}^{1-\gamma} 2\beta(1-\gamma-x)\, dx = \beta(\xi - 1 + \gamma)^2,$$

$$-f'(x) = f'(1-\gamma) - f'(x) = 2\beta(1 - \gamma - x);$$

daher wäre

$$L = f'(\xi) = -2\beta(1 - \gamma - \xi) = -2\beta(\eta - \gamma),$$

während

$$L = -2\beta(\eta - \gamma) - \frac{\beta(2\gamma - 1)}{\xi} > -2\beta(\eta - \gamma)$$

ist.

VI) Ich habe noch jedesmal dort, wo

$$f'(\xi) < L$$

bewiesen war, zu zeigen, dass bei passendem $f(x)$

$$|f(x)| \leqq 1,$$

$$f''(x) \leqq 2\beta,$$

$$f'(\xi) > L - \delta$$

ist.

Hierzu mache ich zunächst darauf aufmerksam, dass jedesmal

$$(34)\qquad L = L(\xi, \beta) = \lim_{\alpha=\infty} L(\xi, \alpha, \beta)$$

ist, wo $L(\xi, \alpha, \beta)$ die Bedeutung aus Hauptsatz 1 (wenn $\beta \geqq 0$) bezw. Hauptsatz 2 (wenn $\beta < 0$) hat.

Dazu gehe ich die Fälle 1), 2), 5), 6) des Hauptsatzes 3 der Reihe nach durch. (Fall 3) und 4) sind nicht mehr zu betrachten.)

Fall 1). $\xi = 1$ durfte ausgeschlossen werden. Es liegt wegen $\beta\xi^2 > 2$ für grosse α der Fall 1) des Hauptsatzes 1 vor, indem dann

$$\beta\xi \leqq \alpha\eta,$$
$$\beta(\alpha+\beta)\xi^2 > \beta\xi^2\alpha > 2\alpha$$

ist, und man erhält bei $\alpha \to \infty$

$$L(\xi, \alpha, \beta) = 2\sqrt{\frac{2\alpha\beta}{\alpha+\beta}} \to 2\sqrt{2\beta} = L.$$

Fall 2). $\xi = 1$ durfte ausgeschlossen werden. Für grosse α ist

$$\beta\xi \leqq \alpha\eta$$

erfüllt, und es liegt wegen $\beta\xi^2 \leqq 2$, $\beta \geqq 0$ bei grossen α für $\beta\xi^2 = 2$ Fall 1) des Hauptsatzes 1 vor, für $\beta\xi^2 < 2$ Fall 2) des Hauptsatzes 1 vor. Für $\beta\xi^2 = 2$ ist

$$L(\xi, \alpha, \beta) = 2\sqrt{\frac{2\alpha\beta}{\alpha+\beta}} \to 2\sqrt{2\beta} = \frac{4}{\xi} = \frac{2+\beta\xi^2}{\xi} = L,$$

für $\beta\xi^2 < 2$

$$L(\xi, \alpha, \beta) = -2\alpha\xi + 2\sqrt{\alpha\left(2+(\alpha+\beta)\xi^2\right)}$$
$$= -2\alpha\xi + 2\alpha\xi\sqrt{1+\frac{2+\beta\xi^2}{\alpha\xi^2}} \to \frac{2+\beta\xi^2}{\xi} = L.$$

Fall 5). $\xi = 1$ durfte ausgeschlossen werden. Für $-\alpha \leqq \beta$ ist

$$\varDelta = \sqrt{\frac{2+(\alpha+\beta)\xi^2}{\alpha}} = \sqrt{\xi^2+\frac{2+\beta\xi^2}{\alpha}} > \sqrt{\xi^2+\frac{2+\beta\gamma^2}{\alpha}} = \xi,$$

$$\varDelta+\gamma > \xi+\gamma \geqq 1,$$

$$\varDelta \twoheadrightarrow \xi;$$

für grosse α ist also

$$\varDelta \leqq 1 < \varDelta+\gamma;$$

Fall 3) des Hauptsatzes 2 liegt dann vor, und es ergibt sich

$$L(\xi, \alpha, \beta) = 2\alpha(\varDelta-\xi) = -2\alpha\xi+2\sqrt{\alpha\left(2+(\alpha+\beta)\xi^2\right)}$$

$$\twoheadrightarrow \frac{2+\beta\xi^2}{\xi} = L.$$

Fall 6). Wegen

$$\varDelta+\gamma \twoheadrightarrow \xi+\gamma,$$

$$\xi+\gamma < 1$$

liegt für grosse α Fall 4) des Hauptsatzes 2 vor; denn aus $\xi < 1-\gamma$ folgt $\xi < \gamma$. Man erhält

$$L(\xi, \alpha, \beta) = -2\alpha\xi-2\beta(1-\gamma)+2(\alpha+\beta)\xi\sqrt{1-\frac{\beta(2\gamma-1)}{(\alpha+\beta)\xi^2}}$$

$$\twoheadrightarrow -2\beta(1-\gamma)+2\beta\xi-\frac{\beta(2\gamma-1)}{\xi} = L.$$

Aus (34) folgt aber alles. Denn bei gegebenem $\delta > 0$ wähle man α so, dass

$$L(\xi, \alpha, \beta) > L-\frac{\delta}{2}$$

ist, alsdann ein $f(x)$, so dass für $0 \leqq x \leqq 1$

$$|f(x)| \leqq 1,$$

$$-2\alpha \leqq f''(x) \leqq 2\beta,$$

$$f'(\xi) > L(\xi, \alpha, \beta)-\frac{\delta}{2}$$

ist. Dann ist

$$f''(x) \leqq 2\beta,$$

$$f'(\xi) > L-\delta.$$

Göttingen, den 15. Januar 1925.

Færdig fra Trykkeriet den 24. Juni 1925.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (Kr. 13,20):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2.	Jacobsen, C. & Olsen, Johs.: On the Stopping Power of Lithium for α-Rays. 1922	0.60
3.	Nørlund, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4.	Brønsted, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5.	Pedersen, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922	0.70
6.	Prytz, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922	0.75
7.	Pedersen, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8.	Bøggild, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9.	Wiedemann, E. und Frank, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10.	Pedersen, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (Kr. 13,10):

		Kr. Ø.
1.	Nielsen, Niels: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2.	Kampé de Fériet, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3.	Hansen, H. M., Takamine, T., and Werner, Sven: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4.	Nielsen, Niels: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5.	Nielsen, Niels: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25

Kr. Ø.

6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923 .... 1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923 .... 0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923 .... 0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924 .... 0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924 .... 1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924 .... 1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924 .... 1.00

6. BIND (Kr. 17,00):

Kr. Ø.

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924 .... 3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924 .... 0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. 1924 3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. 1924 4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924 .... 1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924 .... 1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925 .... 6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924 .... 0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925 .... 0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925 .... 1.60